

Série A, N° 876

N° d'ordre : 900

THESES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(Mention Sciences)

par

PHAM - VAN - HAI

PREMIÈRE THÈSE

Sur l'oxydation du Pentachlorophénol
Etude Structurale de la Pentachloro - 2, 3, 4, 5, 6,
pentachlorophénoxy - 4 cyclohexadiène - 2,5 one - I

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 11 Juin 1959
devant la Commission d'examen

MM. G. CHAMPETIER	Président
H. NORMANT	} Examineurs
P. RUMPF	

Série A, N° 876

N° d'ordre : 900

THESES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

(Mention Sciences)

par

PHAM - VAN - HAI

PREMIÈRE THÈSE

Sur l'oxydation du Pentachlorophénol

Etude Structurale de la Pentachloro - 2, 3, 4, 5, 6,
pentachlorophénoxy - 4 cyclohexadiène - 2,5 one - 1

DEUXIÈME THÈSE

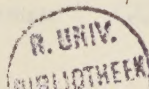
Propositions données par la Faculté

Soutenues le 11 Juin 1959

devant la Commission d'examen

MM. G. CHAMPETIER Président

H. NORMANT
P. RUMPF } Examinateurs



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen J. PÈRÈS

G. JULIA	T Analyse supérieure et algèbre supérieure	SOLEILLET	T Physique
FOCH	T Mécanique physique et expérimentale	FORTIER	T Mécanique expérim. des fluides
DE BROGLIE	T Théories physiques	DANJON	T Astronomie
PRENANT	T Anatomie et histol. comparées	LAPORTE	T Physique générale et Radio-activité
PERES	T Mécanique des fluides et applications	JANET	T Mécanique analytique et Mécanique céleste
M. CURIE	T Physique (S.P.C.N.)	PETIT	T Biologie maritime
BARRABE	T Géologie structurale et Géol. appliquée	QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique
BOURCART	T Géogr. physique et géol. dynamique	GALLIEN	T Embryologie
PLANTEFOL	T Botanique	EICHHORN	T Biologie végétale (S.P.C.N.)
GRASSE	T Evolution des êtres organisés	DE CUGNAC	T Biologie végétale (S.P.C.N.)
PREVOST	T Chimie organique	M ^{le} CAUCHOIS	T Chimie Physique
BOULIGAND	T Application de l'analyse à la Géométrie	THELLIER	T Physique du Globe
CHAUDRON	T Chimie appliquée	L'HERITIER	T Génétique
WYART	T Minéralogie	GRIVET	T Radioélectricité
TEISSIER	T Zoologie	PONCIN	T Mécanique générale
MANGENOT	T Biol. végétale	DUBREIL	T Arithmétique et théorie des nombres
P. AUGER	T Physique quantique et relativité	QUELET	T Chimie organique
MONNIER	T Physiol. générale	CAGNIARD	T Géophysique appl.
PIVETEAU	T Paléontologie	CHAMPETIER	T Chimie macromolécul.
ROCARD	T Physique (E.N.S.)	CUVILLIER	T Micropaléontologie
H. CARTAN	T Mathématiques (ENS)	JUNG	T Pétrographie
LAFFITTE	T Chimie générale	TRILLAT	T Microscopie et diffraction électronique
FAVARD	T Géométrie supérieure	WIEMANN	T Chimie organique et structurale
COULOMB	T Physique du Globe	JACQUINOT	T Spectroscopie et physique céleste
M ^{le} COUSIN	T Biologie animale (S.P.C.N.)	VASSY	T Physique de l'atmosphère
CHRETIEN	T Chimie minérale	DESTOUCHES	T Théories physiques
P. DRACH	T Zoologie	M. PRUVOST	T Géologie
KASTLER	T Physique (E.N.S.)	AMIEL	T Chimie générale (P.C.B.)
EPHRUSSI	T Génétique	HOCART	T Minéralogie
WURMSER	T Biologie physicochimique	J. P. MATHIEU	T Physique (P.C.B.)
RIVIERE	T Géologie (S.P.C.N.)	COUTEAUX	T Biol. animale (P.C.B.)
GAUTHERET	T Biol. Végétale (PCB)	MAY	T Biol. animale (P.C.B.)
LUCAS	T Recherches physiques	CHOQUET	T Calc. diff. et Intégr.
A. THOMAS	T Biol. cellulaire	FELDMANN	T Biologie (P.C.B.)
ARNULF	T Optique appliquée	GUINIER	T Physique des solides
M. MORAND	T Enseignement de Physique		

JOST	T Physiol. comparée	LEDERER	T Chimie des substances organiques naturelles
FORTET	T Calcul des probabilités	Mme DUBREIL	T Mathématiques
SCHWARTZ	T Calcul différentiel et intégral	Mme LELONG	T Mathématiques (E.N.S.)
CHOUARD	T Physiologie végétale	BELLAIR	T Géologie (S.P.C.N.)
MALAVARD	T Aviation	COTTE	T Physique (M.P.C.)
BRELOT	T Calcul différentiel	DUBOIS J. E.	T Chimie (S.P.C.N.)
NORMANT	T Chimie organique	LAMOTTE	Zoologie (E.N.S.)
BENARD	T Chimie minérale	MICHEL André	T Chimie (S.P.C.N.)
BUVAT	T Botanique (E.N.S.)	OLMER	T Energétique Général
DUGUE	T Statistiques mathém.	ROUAULT	T Physique générale
GELOSO	T Chimie (S.P.C.N.)	GAUTHIER	T Mécanique appliquée
SOULAIRAC	T Psychophysiologie	BARCHEWITZ	Chimie physique
ULRICH	T Physiologie végétale	BROSSEL	Physique atomique
MARECHAL	T Optique théorique et appliquée	BUSER	Biologie animale (P.C.B.)
KIRRMANN	T Théories chimiques	CAMUS	Biol. végétale (P.C.B.)
CHADEFAUD	T Botanique	CASTAING	Physique générale
DESTRIAU	T Physique (M.P.C.)	CURIEN	Minéralogie et cristallographie
Mle LE BRETON	T Physiol. générale	MOYSE	Physiologie végétale
SALEM	T Mathématiques générales	NOIROT	Evolution des êtres organisés
LELONG	T Mathématiques générales	PANNETIER	Chimie (S.P.C.N.)
DEVILLERS	Anatomie et Histologie comparées	POSSOMPES	Biologie animale (P.C.B.)
EHRESMANN	T Topologie algébrique	PULLMANN	Chimie théorique
FRANÇON	T Physique (S.P.C.N.)	TEILLAC	Physique nucléaire et Radioactivité
GLANGEAUD	T Géogr. physique et Géologie dynamique	TONNELAT	Biologie physicochimique
GODEMENT	T Mathématiques (M.P.C.)	VILLE	Econométrie
PISOT	T Calcul des Probabilités	WILLEMART	Chimie (P.C.B.)
ROCHE	T Géologie	DODÉ	T Chimie
SCHATZMANN	Astrophysique	FREYMANN	T Physique (S.P.C.N.)
TERMIER	T Paléontologie stratigraphique	GUINOCHET	T Biol. vég. (Orsay)
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	ROLLET	T Chimie (P.C.B.)
LENNUIER	Physique (M.G.P.)	Mle JOSIEN	T Chimie (P.C.B.)
RIZET	Génétique	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes
ROUTHIER	Géologie appliquée	ARNOULT	T Physique (Orsay).
Mme TONNELAT	T Théories physiques	CHAPELLE	T Physique (P.C.B.)
DIXMIER	T Mathématiques (M.P.C.)	DELANGE	T Mathématiques (Orsay)
SOUCHAY	T Chimie générale	DENY	T Mathématiques (Orsay)
AIGRAIN	T Electrotechnique	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides
BRUSSET	Chimie minérale	LUCAS G.	T Géologie
M. LEVY	Physique théorique		
Mme CHAIX	Chimie biologique		
Mme HUREL-PY	Biol. végétale (P.C.B.)		
PIAUX	Chimie (P.C.B.)		
BRUN	Mécanique expérimentale des fluides		

SECRÉTAIRE GÉNÉRAL.... C. MONIER

A mon Maître

Monsieur le Professeur L. DENIVELLE
Professeur au Conservatoire National
des Arts et Métiers

Hommage de profonde gratitude





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556009_0024

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Tinctoriale du Conservatoire National des Arts et Métiers sous la direction de Monsieur le Professeur L. DENIVELLE.

Je suis particulièrement heureux de pouvoir exprimer en cette circonstance ma respectueuse reconnaissance au Maître qui n'a épargné ni son temps ni sa sollicitude pour guider mes recherches.

Ma gratitude va également à Monsieur M. RINGEISSEN, sous-directeur du même laboratoire, pour sa bienveillance et ses conseils éclairés.

Je remercie également tous mes camarades et le personnel du laboratoire de l'atmosphère amicale dont ils m'ont entouré.

Je prie M.M. les Professeurs G. CHAMPETIER, H. NORMANT et P. RUMPF qui ont bien voulu me faire l'honneur de composer le Jury de cette thèse, d'agréer l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Je remercie la Direction du Conservatoire National des Arts et Métiers pour les moyens qu'elle a mis à ma disposition. Cette aide restera pour moi le symbole de l'hospitalité d'un pays auquel je me plais à rendre hommage.



A

Monsieur R. FORT, Ingénieur-Docteur, qui n'a cessé de
me guider et de m'aider dans ces recherches

En témoignage de ma reconnaissance

A MES PARRAINS

M.M. Pierre DOMART, Docteur en Pharmacie

Jacques LE-VAN-DUC

HOANG-HY-TUAN, Pharmacien

A

tous ceux qui m'ont soutenu de leur générosité et de
leur affection, en particulier

Mme et M. le Docteur NGUYEN-TU-VINH

- - TRAN-VAN-NHUT

- - A. LAMPEL, Assistant au C.N.A.M.

A MES CHERS PARENTS

et

A TOUS LES MIENS

PLAN GÉNÉRAL DE LA THÈSE

~~~~~

|                       | <u>Pages</u> |
|-----------------------|--------------|
| INTRODUCTION.         | 1            |
| PARTIE THEORIQUE.     | 2            |
| PARTIE EXPÉRIMENTALE. | 16           |

## CHAPITRE I.

|                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| I. <u>PENTACHLORO-2,3,4,5,6 PENTACHLOROPHENOXY-4 CYCLOHEXADIENE-2,5</u><br><u>ONE-I OU DIENONE A</u> | 17 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

### METHODES DE PREPARATION

- 1) Oxydation chromique du pentachlorophénol
- 2) Oxydation permanganique du pentachlorophénol

|                    |    |
|--------------------|----|
| MODES DE FORMATION | 20 |
|--------------------|----|

- 1) Action du chromate de butyle tertiaire sur le pentachlorophénol
- 2) Action du bioxyde de plomb sur le pentachlorophénol
- 3) Action du tétracétate de plomb sur le pentachlorophénol
- 4) Action de l'acide nitrique sur le pentachlorophénol

|                                             |    |
|---------------------------------------------|----|
| ETUDE DES PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES | 23 |
|---------------------------------------------|----|

- 1) Action des solvants
- 2) Action de l'acide sulfurique à 66° Bé
- 3) Action de l'acide chromique
- 4) Action de la soude à 10°/o
- 5) Action du chlorure ferrique
- 6) Action du diphénylméthane
- 7) Action du brome
- 8) Action des iodures alcalins (en milieu acétique et en milieu neutre)



9) Action d'autres réducteurs :

- a) zinc en milieu acétique
- b) zinc en milieu alcoolique neutre
- c) anhydride sulfureux
- d) hydrogène en présence de nickel Raney
- e) chlorure stanneux

II. TETRACHLORO-2,3,5,6 PENTACHLOROPHENOXY-4 PHENOL OU PHENOL  $\alpha$  33

METHODE DE PREPARATION

ETUDE DES PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES 34

- 1) Formation des dérivés caractéristiques
- 2) Action d'agents chlorurants
- 3) Oxydation par les dérivés chromiques

III. PENTACHLORO-2,3,4,4,5 PENTACHLOROPHENOXY-6 CYCLOHEXADIENE-2,5  
ONE-I OU DIENONE B 38

METHODE DE PREPARATION

ETUDE DES PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES 39

- 1) Action des solvants
- 2) Action de l'acide sulfurique à 66° Bé
- 3) Action de l'acide chromique
- 4) Action de la soude à 10°/o
- 5) Action du diphénylméthane
- 6) Action du brome
- 7) Action des iodures alcalins (en milieu acétique et en milieu neutre)
- 8) Action d'autres réducteurs :
  - a) zinc en poudre en milieu acétique
  - b) anhydride sulfureux 
  - c) hydrogène en présence de nickel Raney





|                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| IV. <u>TETRACHLORO-2,3,4,5 PENTACHLOROPHENOXY-6 PHENOL OU PHENOL <math>\beta</math></u>              | 44 |
| METHODE DE PREPARATION                                                                               | 45 |
| ETUDE DES PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES                                                          | 45 |
| 1) Formation des dérivés caractéristiques                                                            |    |
| 2) Action des halogènes sur le dérivé sodé du phénol                                                 |    |
| 3) Oxydation par les dérivés chromiques                                                              |    |
| 4) Oxydation permanganique                                                                           |    |
| V. <u>PENTACHLORO-2,3,5,6,6 PENTACHLOROPHENOXY-4 CYCLOHEXADIENE-2,4</u><br><u>ONE-I OU DIENONE D</u> | 51 |
| METHODE DE PREPARATION                                                                               | 51 |
| 1) Action du chlore sur le dérivé sodé du phénol                                                     |    |
| 2) Action de l'acide hypochloreux sur le phénol                                                      |    |
| 3) Action d'un hypochlorite d'alcoyle sur le phénol                                                  |    |
| ETUDE DES PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES                                                          | 53 |
| 1) Action des solvants                                                                               |    |
| 2) Action de l'acide chromique                                                                       |    |
| 3) Action des solutions de soude à 10 <sup>0</sup> /o                                                |    |
| 4) Action du chlorure ferrique                                                                       |    |
| 5) Action des iodures alcalins (en milieu acétique et<br>en milieu neutre)                           |    |
| 6) Action d'autres réducteurs                                                                        |    |
| a) zinc en milieu acétique                                                                           |    |
| b) anhydride sulfureux                                                                               |    |
| c) hydrogène en présence de nickel Raney                                                             |    |
| 7) Action du diphénylméthane                                                                         |    |
| ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE DES DIENONES A, B ET D ET DES<br>PHENOLS $\alpha$ ET $\beta$              | 59 |



CHAPITRE II.-

ETUDE STRUCTURALE DES DEUX TETRACHLOROPENTACHLORO-  
PHENOXYPHENOLS

63

I. ESSAIS DE SYNTHESE.-

- A) Etude de la chloration du p-phénoxyphénol et son éther méthylique
- B) Etude de la chloration de l'o-phénoxyphénol et ses dérivés
- C) Etude de la condensation du p-bromanisol avec le penta-chlorophénate de potassium

II. ETUDE DE LA REACTIVITE DES DEUX TETRACHLOROPENTACHLORO-  
PHENOXYPHENOLS

74

- A) Essais de scission
- B) Essais de déshalogénation
- C) Essais de cyclisation
  - 1) tétrachloro-2,3,4,5 pentachlorophénoxy-6 phénol ou phénol  $\beta$
  - 2) tétrachloro-2,3,5,6 pentachlorophénoxy-4 phénol ou phénol  $\alpha$
  - 3) pentachlorophénol
  - 4) synthèse de l'octochlorodibenzodioxine

- D) Oxydation des phénols  $\alpha$  et  $\beta$

82

CONCLUSION.

86

BIBLIOGRAPHIE

89





Notre travail portant essentiellement sur des dérivés cyclohexadiénoniques pour lesquels il existe plusieurs nomenclatures, il nous faut préciser l'ordre que nous avons adopté pour la numérotation des cycles :

Nous avons attribué la position I au groupement cétone comme dans l'index des Chemical Abstracts. Le terme de cyclohexadiène-2,4 one-I désignera les dérivés correspondant au schéma 1 (structure orthoquinonoïde) et celui de cyclohexadiène-2,5 one-I les dérivés correspondant au schéma 2 (structure paraquinonoïde). Nous employons le terme "quinonoïde", pour exprimer l'analogie de structure de ces composés avec les quinones. Le cycle hexadiénonique de nos produits n'est pas parfaitement plan comme l'est celui des quinones.

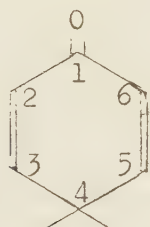


Schéma 2

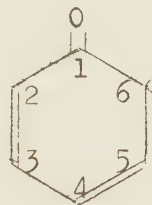
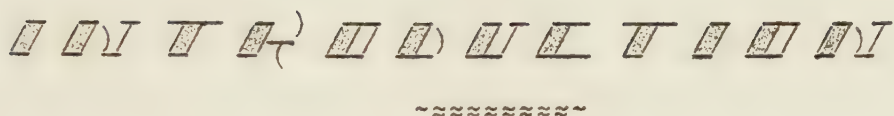


Schéma 1





L'oxydation du pentachlorophénol n'a pas fait jusqu'ici l'objet de nombreux travaux. On sait cependant depuis longtemps que divers oxydants conduisent au chloranile qui peut subir lui-même une oxydation ultérieure avec destruction de cycle.

Nous avons repris cette étude en vue de préciser le mécanisme de formation du chloranile et nous avons pu observer qu'il est possible d'isoler intermédiairement une pentachloropentachlorophénoxy-cyclohexadiénone résultant de l'accolement de deux restes aroxyde  $C_6Cl_5O-$ .

Notre exposé comporte la description des méthodes employées pour préparer cette diénone et l'étude approfondie qui a permis de préciser sa structure.





# PARTIE THÉORIQUE

~~~~~

L'oxydation des monophénols de la série benzénique conduit, suivant le phénol examiné, et suivant les oxydants et les modes opératoires employés, à divers types de composés monocycliques, quinones et oxyquinones, quinols, polyhydroxybenzènes, radicaux aroxy, à des dérivés de duplication hydroxylés ou quinoniques à deux cycles appartenant à la série du diphényle, du dibenzyle, de l'oxyde de phényle, etc ..., et aussi à divers composés aliphatiques formés par ouverture du cycle benzénique (de 1 à 107).

Beaucoup d'auteurs (de 55 à 103) dont Dimroth et coll. (101) (103) ont cherché à isoler parmi les produits d'oxydation de certains phénols, des peroxydes d'aryle $\text{Ar} - \text{O} - \text{O} - \text{Ar}$, mais il apparaît qu'ils ont obtenu en fait des radicaux aroxy $\text{Ar} - \text{O} \cdot$.

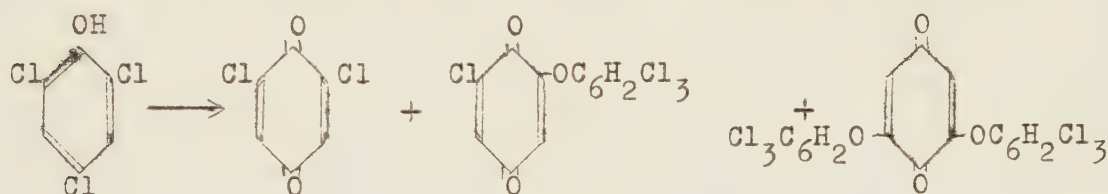
L'hypothèse de la formation de ces radicaux au cours de l'oxydation des phénols n'est pas nouvelle puisqu'elle a été émise dès 1914 (55) et reprise ensuite par divers auteurs (de 56 à 61). Mais elle a trouvé une confirmation éclatante lorsqu'on a pu isoler des radicaux aroxy stables à partir de phénols substitués par des groupements électropositifs encombrants (de 70 à 103).

Depuis quelques années, de nombreuses publications ont été consacrées à ce problème (de 70 à 103) et un grand nombre de radicaux aroxy ont été étudiés.

Par contre, il n'y a que peu de travaux sur l'oxydation des phénols comportant des substituants électronégatifs. Pummerer a montré que la présence de ces substituants diminue nettement leur réactivité. On sait, par ailleurs, que l'oxydation poussée des phénols monohalogénés conduit presque toujours à l'ouverture du cycle

avec formation d'acides aliphatiques halogénés (38), tandis que celle des phénols polyhalogénés aboutit fréquemment aux quinones correspondantes par départ de l'atome d'halogène en para (41) (104) (105) (106) (107).

C'est ainsi que le pentachlorophénol est transformé par l'acide nitrique en chloranile. De même Hunter et Morse (66) ont préparé la dichloro-2,6 p-quinone par oxydation de trichloro-2,4,6 phénol au moyen de bioxyde de plomb en milieu benzénique. Toutefois ces auteurs ont observé qu'il se forme en même temps des quinones complexes et ils admettent que leur formation est due à la présence de radicaux aroxyde libres dans le milieu de réaction :

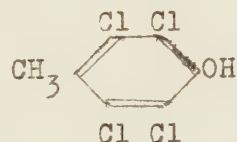
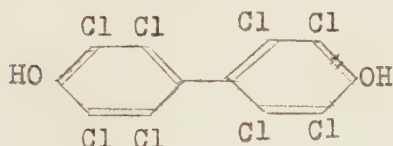


Nous avons repris l'étude de l'oxydation des halogénophénols, en cherchant à réaliser des conditions telles que l'on puisse saisir les composés, peroxydes d'aryle, radicaux aroxyde, etc ... susceptibles de se former intermédiairement au cours de la réaction qui conduit aux quinones. En fait, nos essais ont porté, essentiellement, sur le pentachlorophénol.

On sait donc depuis longtemps que l'acide nitrique oxyde ce phénol en chloranile et que l'oxydation se poursuivant, il apparaît des produits de destruction plus ou moins complète du cycle. Barral (4) a constaté que de nombreux autres oxydants agissant en phase aqueuse, chlorate en milieu chlorhydrique, acide chromique en milieu sulfurique, eau régale, etc ... conduisent aux mêmes résultats.

Par contre Pummerer (70) a essayé, mais sans succès, de

déshydrogéner le pentachlorophénol par action du déhydrotétrachloroparacrésol. De même, très récemment, Bourdon et Calvin (95) ont montré que le pentachlorophénol résiste à l'action du bioxyde de plomb en suspension dans l'éther à 0° et à celle du ferricyanure de potassium en milieu alcalin (55). Ces auteurs ont d'ailleurs observé que, dans les mêmes conditions, des phénols polyhalogénés de constitutions voisines de celle du pentachlorophénol, résistent aussi à l'oxydation, c'est le cas pour l'octochloro-p.p'dihydroxydiphényle et pour le tétrachloroparacrésol :

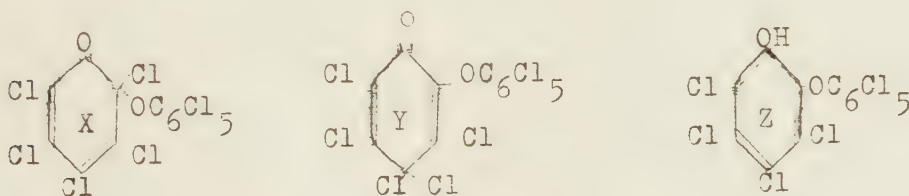


Nos propres essais ont confirmé tous les résultats précédents quant au pentachlorophénol et ils nous ont montré que non seulement le ferricyanure, mais encore les hypochlorites, le peroxyde de sodium, l'oxygène sont sans action sur les solutions aqueuses de pentachlorophénates alcalins, il en est de même pour l'eau oxygénée vis-à-vis des solutions acétiques de pentachlorophénol.

Nous avons pu, par contre, déterminer des conditions opératoires telles que de nombreux oxydants - acide chromique, acide nitrique, permanganate de potassium, chromate de tertiobutyle, tétracétate de plomb, bioxyde de plomb-transforment le pentachlorophénol en un composé de formule globale $C_{12}Cl_{10}O_2$ qui a été reconnu comme identique à la cyclohexadiénone obtenue il y a quelques années (108) (109) (110) dans notre laboratoire par condensation de pentachlorophénate de sodium avec l'hexachloro-2,3,4,5,6,6 cyclohexadiène-2,4 one-I ou avec la pentachloro-2,3,4,5,6 bromo-4 cyclohexadiène-2,5 one-I. Il s'agit d'une pentachloropentachlorophénoxy-cyclohexadiénone que nous désignerons sous le nom d'isomère A et qui constitue bien un terme intermédiaire dans l'oxydation du

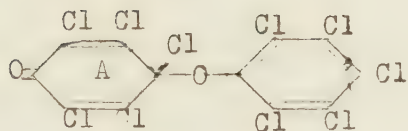
pentachlorophénol en chloranile, puisqu'elle peut être transformée quantitativement en chloranile par oxydation.

Se basant sur les résultats de travaux antérieurs relatifs aux polyhalogénocyclohexadiénones monocycliques (110), M.M. Denivel et Fort ont émis l'hypothèse que la diénone A pouvait avoir une structure orthoquinonoïde (formule X) et que le produit résultant de son isomérisation par le chlorure ferrique (110) (119) (120), (nous l'appellerons l'isomère B), pouvait avoir une structure paraquinonoïde (formule Y).



Il semble que la diénone A a été obtenue par Gostev (III) (112) (113) par "arrachement de chlore à l'hexachlorophénol"; toutefois nous n'avons pu prouver l'identité de ce produit avec le nôtre ; car les mémoires cités en référence ne donnent aucune indication sur la technique expérimentale et sur les propriétés du produit. Gostev lui attribue une structure peroxydique $C_6Cl_5O - OC_6Cl_5$ qui doit être écartée pour la diénone A étant donné la présence d'une bande cétonique dans son spectre infrarouge et les résultats des mesures de susceptibilité magnétique qui prouvent la dissymétrie de la molécule.

La diénone A a été obtenue récemment par R. Reed (114) au cours d'essais en vue de préparer le nitrate de pentachlorophényle, par action d'acide nitrique concentré sur une solution de pentachlorophénol dans un mélange d'acide et d'anhydride trifluoracétique à -20° . Reed, en se basant sur des arguments discutables, assigne à la diénone une structure A de cyclohexadiène-2,5 one-1 :



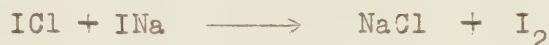
Le but de notre travail a été de faire une étude approfondie des diénones isomères A et B et de réunir des éléments permettant d'établir avec certitude leur structure.

Ces diénones sont caractérisées par la présence d'un atome de chlore "positif" (115) (116) (117) très réactif, qui leur confère un pouvoir oxydant, titrable quantitativement par iodométrie. Comme dans le cas des polyhalogénocyclohexadiénones monocycliques, ce pouvoir oxydant s'oppose à la caractérisation du groupe cétonique par les réactifs habituels, phénylhydrazine, semicarbazide, hydroxylamine.

Les mesures de susceptibilité magnétique ont montré que les molécules des deux diénones renferment chacune d'un cycle hexadiénonique et un cycle aromatique. Le cycle hexadiénonique est caractéristique de chaque diénone alors qu'elles possèdent le même cycle aromatique, celui du reste pentachlorophénoxy.

On peut prévoir que la formule X où l'un des atomes de carbone porte un atome de chlore et un groupement lourd C_6Cl_5O -, correspond à un composé moins stable que le composé répondant à la formule Y. Or, l'expérience montre qu'effectivement les deux diénones ont un comportement différent : c'est ainsi que l'une d'elles, l'isomère A, par action de l'hydrogène en présence de nickel Raney et des réducteurs en milieu acide, conduit essentiellement au pentachlorophénol alors que l'autre, l'isomère B, conduit à un phénol fondant à 203° - nous l'appellerons provisoirement phénol β - dont les analyses et le poids moléculaire correspondent à un tétrachloropentachlorophénoxyphénol $C_6Cl_5O - C_6Cl_4OH$ (benzoate F = 174° , benzènesulfonate F = 171° p-toluènesulfonate F = 155°). Il a été

possible cependant d'isoler le phénol correspondant à l'isomère A en ayant recours à l'action d'iodure alcalin en milieu de méthanol neutre :

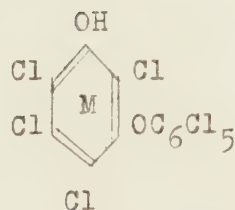
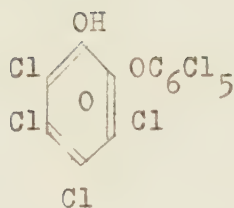
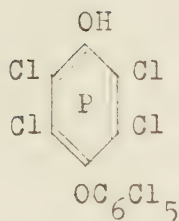


il s'agit là d'une réaction d'échanges, auxquels se prêtent les composés dits à halogènes "positifs". Cette réaction fournit avec un excellent rendement un phénol, nettement différent du précédent, et que nous appellerons provisoirement phénol α ; ce phénol fond à 212° ; son spectre d'absorption dans l'infrarouge n'est pas superposable à celui du phénol β ; son analyse et son poids moléculaire correspondent aussi à un tétrachloropentachlorophénoxyphénol (benzoate F = 187° , benzènesulfonate F = 227° , p-toluènesulfonate F = 196°).

Si l'hypothèse attribuant aux deux diénones les structures (X) et (Y) était exacte, il ne devrait se former à partir de ces diénones qu'un seul phénol de structure (Z). Comme chacune d'elles conduit à un phénol déterminé, on doit en déduire que l'une, au moins, des deux structures (X) et (Y), ne représente pas l'une des diénones A ou B.

Nous avons abordé alors l'étude des phénols α et β en vue de préciser leur constitution :

Pour les tétrachloropentachlorophénoxyphénols, composés qui n'ont pas encore été décrits, il y a trois formules possibles P, O, M :



différant par la position para, ortho ou méta du substituant lourd C₆Cl₅O- par rapport au groupe hydroxyle ; les deux premières formules sont les plus probables.

Les méthodes physiques ne permettent pas de tirer de conclusion quant à la position du groupe pentachlorophénoxy dans les molécules des phénols α et β . Nous avons retenu cependant une première indication, d'un rapprochement entre les points de fusion d'une part de quelques dérivés caractéristiques des phénols α et β et, d'autre part, des mêmes dérivés des para et orthophénoxyphénols non chlorés. Comme celà est le cas pour maints dérivés benzéniques, les dérivés du p-phénoxyphénol ont des points de fusion plus élevés que leurs isomères ortho. Or il se trouve que, malgré la présence de 4 atomes de chlore dans les noyaux phénoliques qui rendent les différences moins marquées, le phénol α et ses dérivés ont des points de fusion plus élevés que, respectivement, le phénol β et ses dérivés.

	Tétrachloropentachloro-phénoxyphénols et dérivés		Phénoxyphénols et dérivés	
	α	β	para	ortho
Benzoate	F = 187°	F = 174°	F = 97°	F = 48,5°
Benzènesulfo-				
nate	F = 227°	F = 171°	F = 56°	F = env. 40°
p-toluènesul-				
fonate	F = 196°	F = 155°		

Il y a là une présomption de structure para pour le phénol α .

Notre étude de structure, par voie chimique, des phénols α et β , a comporté tout d'abord des essais en vue de scinder le pont éther et de revenir à des composés monocycliques facilement identifiables. Mais ce pont éther résiste aux méthodes classiques d'hydrolyse des éthers de la série aromatique.

De même, nous n'avons pu réussir à déshalogéner complètement les phénols α et β en vue de revenir aux phénoxyphénols correspondants.

Nous avons préparé alors les para et orthophénoxyphénols, par les procédés classiques, et nous avons étudié leur chloration qui n'a pas encore été décrite. L'action directe du chlore en solution tétrachlorocarbonique, conduisant à des produits colorés, nous avons chloré les éthers méthyliques ; toutefois en l'absence de catalyseurs on n'aboutit qu'à des mélanges de dérivés tétra et pentahalogénés. En présence de catalyseurs et quelles que soient les précautions prises, dans le cas du p-méthoxyphénoxyphényle, on trouve comme produit ultime de chloration, de "l'hexachlorophénol" ou hexachloro-2,3,4,4,5,6 cyclohexadiène-2,5 one-I. L'o-méthoxyphénoxyphényle par contre, n'est pas scindé et conduit à un mélange de produits polychlorés renfermant un haut pourcentage de l'hexachlorophénol dont la séparation n'a pas été possible. Il en a été de même avec le benzènesulfonate de l'o-phénoxyphénol.

Nous avons tenté alors de réaliser des synthèses de phénoxyphénols nonachlorés par condensation de pentachlorophénate de potassium avec les anisols respectivement para et ortho-bromés ; les composés intermédiaires pentachlorés auraient été soumis ensuite à la chloration. Mais l'inertie des pentachlorophénates n'a pas permis de réaliser la synthèse des produits intermédiaires.

Il y a là une présomption de structure para pour le phénol α .

Notre étude de structure, par voie chimique, des phénols α et β , a comporté tout d'abord des essais en vue de scinder le pont éther et de revenir à des composés monocycliques facilement identifiables. Mais ce pont éther résiste aux méthodes classiques d'hydrolyse des éthers de la série aromatique.

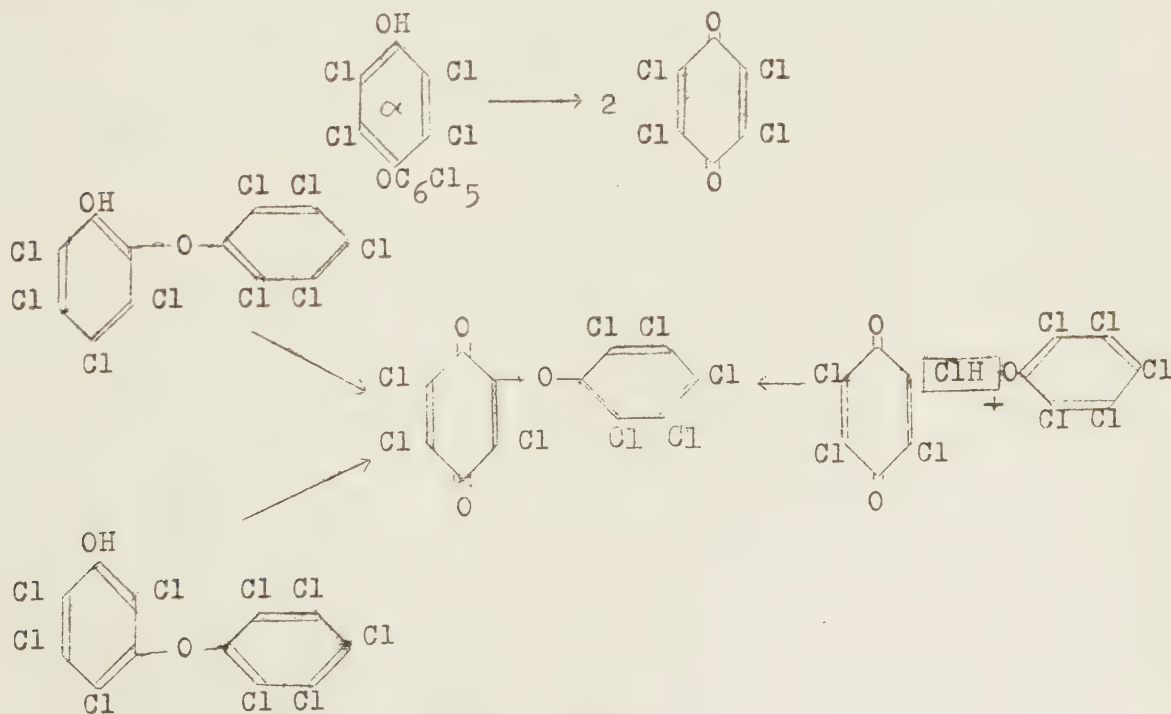
De même, nous n'avons pu réussir à déshalogéner complètement les phénols α et β en vue de revenir aux phénoxyphénols correspondants.

Nous avons préparé alors les para et orthophénoxyphénols, par les procédés classiques, et nous avons étudié leur chloration qui n'a pas encore été décrite. L'action directe du chlore en solution tétrachlorocarbénique, conduisant à des produits colorés, nous avons chloré les éthers méthyliques ; toutefois en l'absence de catalyseurs on n'aboutit qu'à des mélanges de dérivés tétra et pentahalogénés. En présence de catalyseurs et quelles que soient les précautions prises, dans le cas du p-méthoxyphénoxyphényle, on trouve comme produit ultime de chloration, de "l'hexachlorophénol" ou hexachloro-2,3,4,4,5,6 cyclohexadiène-2,5 one-I. L'o-méthoxyphénoxyphényle par contre, n'est pas scindé et conduit à un mélange de produits polychlorés renfermant un haut pourcentage de chlorure de chlore dont la séparation n'a pas été possible. Il en a été de même avec le benzènesulfonate de l'o-phénoxyphénol.

Nous avons tenté alors de réaliser des synthèses de phénoxyphénols nonachlorés par condensation de pentachlorophénate de potassium avec les anisols respectivement para et ortho-bromés ; les composés intermédiaires pentachlorés auraient été soumis ensuite à la chloration. Mais l'inertie des pentachlorophénates n'a pas permis de réaliser la synthèse des produits intermédiaires.

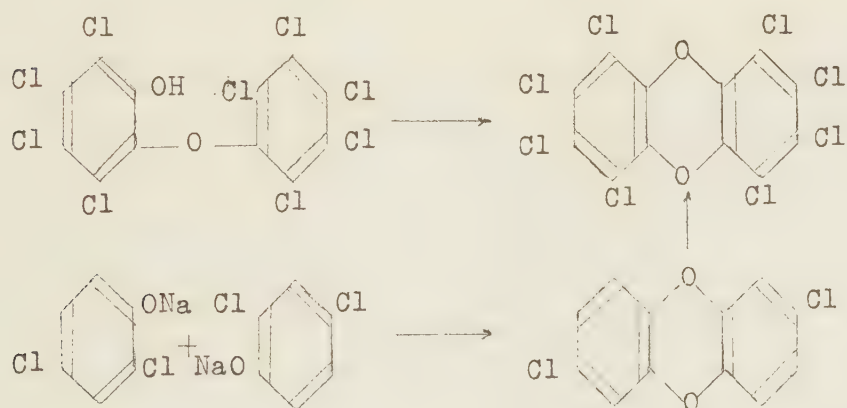
Ces diverses tentatives étant restées sans résultats, nous avons repris l'étude de la réactivité des phénols α et β , en particulier vis-à-vis des agents oxydants. Si l'oxydation ménagée à basse température conduit à deux composés complexes de formule globale $C_{24}Cl_{18}O_4$ au cours de réactions analogues à celle qui donne naissance à la diénone A à partir du pentachlorophénol, par contre l'oxydation conduite dans d'autres conditions, nous a apporté des renseignements importants pour la solution du problème posé :

L'acide chromique en solution acétique à 80° transforme quantitativement le phénol α en chloranile alors que, dans les mêmes conditions, le phénol β est transformé en un composé p-quinonique dont la constitution a été établie par analyse, par réduction en hydroquinone substituée et par spectrophotométrie infrarouge. Il s'agit d'une trichloro-2,3,5 pentachlorophénoxy-6 p-quinone qui était encore inconnue et dont nous avons pu réaliser la synthèse par action du pentachlorophénol sur le chloranile :



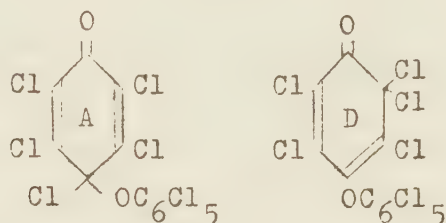
Le reste pentachlorophénoxy, présent dans le phénol β , restant attaché au noyau quinonique formé par oxydation, il apparaît que dans le phénol α ce reste ne peut être fixé qu'en ortho ou en méta du groupe hydroxyle. Le reste pentachlorophénoxy étant éliminé par oxydation, dans le cas du phénol α , devrait être en position para du groupe hydroxyle.

Nous avons par ailleurs réussi, dans le cas du phénol β , une transformation qui ne laisse plus de doute sur sa constitution. Ce phénol, chauffé en solution dans la quinoléine, subit une cyclisation donnant naissance à un composé dont nous avons aussi fait la synthèse à partir du dichloro-2,4 phénate de sodium. Ce phénate, chauffé en présence de poudre de cuivre, conduit à la dichloro-2,6 dibenzodioxine (121) (122) que nous avons réussi à chlorer en solution dans le perchloréthylène, en présence de pentachlorure d'antimoine. Le produit de chloration est le dérivé octochloré de l'o-dioxydiphénylène ou octochlorodibenzodioxine ; il ne peut se former à partir d'un phénoxyphénol nonachloré que si le groupe hydroxyle de ce phénol est en ortho du pont éther. Par suite le phénol β doit bien être considéré comme un dérivé d'o-phénoxyphénol et non de métaphénoxyphénol.



Quelles déductions pouvons-nous tirer de la connaissance exacte de la structure des phénols α et β ?

Puisque le phénol α dérivé de la diénone A est un p-phénoxyphénol chloré, nous devons rejeter la formule X pour cette diénone et lui assigner une formule telle que le groupe $-OC_6Cl_5$ soit porté par un atome de carbone situé en position para de l'atome de carbone cétonique. On peut hésiter alors entre deux structures, l'une p-quinonoïde (A) et l'autre o-quinonoïde (D).



Or, nous avons pu préparer, soit par action d'hypochlorites d'alcyle ou d'acide hypochloreux sur le phénol α , soit par action de chlore sur son dérivé sodé, une nouvelle diénone D fondant à 170° , de formule globale $C_{12}Cl_{10}O_2$, donc isomère des diénones A et B.

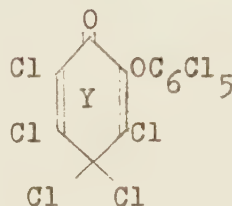
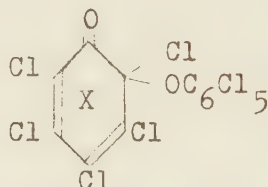
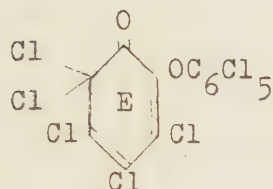
La diénone D est plus stable que son isomère A ; elle est réduite quantitativement en phénol α par les réducteurs usuels. Chauffée en présence de chlorure ferrique elle se transforme, comme l'isomère A, en isomère B.

La diénone D se comporte comme les divers "pseudohypochlorites" déjà obtenus par la même voie et minutieusement étudiés par Fort (110). Sa structure o-quinonoïde se manifeste dans son spectre infrarouge par un abaissement de la longueur d'onde de la vibration $C=O$ qui apparaît à $5,82 \mu$ et par la présence de deux bandes fortes à $6,18 \mu$ et à $6,46 \mu$ pour les vibrations $C=C$ hexadiéniques. Il y a donc grande analogie avec le spectre de l'hexachloro-2,3,4,5,6,6 cyclohexadiène-2,4 one-I (K) et nous devons donc attribuer à cette nouvelle diénone la structure (D).

Par suite nous ne pouvons donner à l'isomère A que la

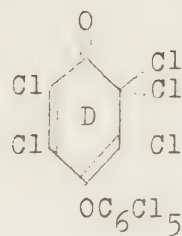
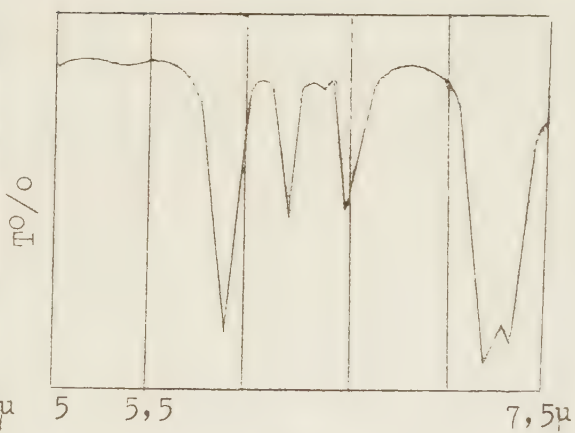
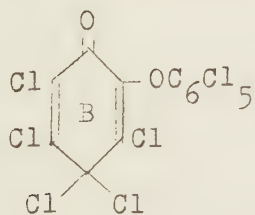
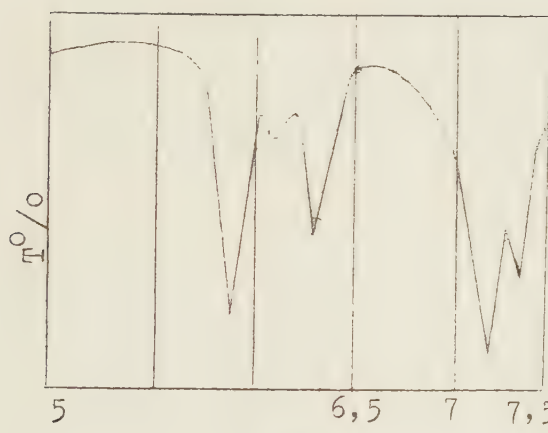
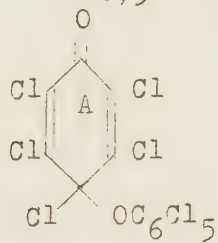
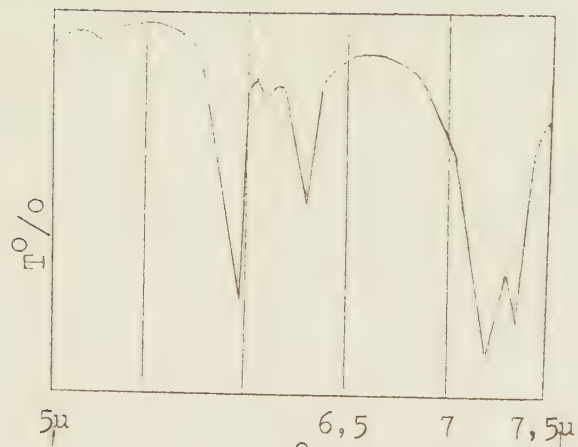
formule p-quinonoïde (A) qui permet d'interpréter toutes les propriétés que nous avons décrites.

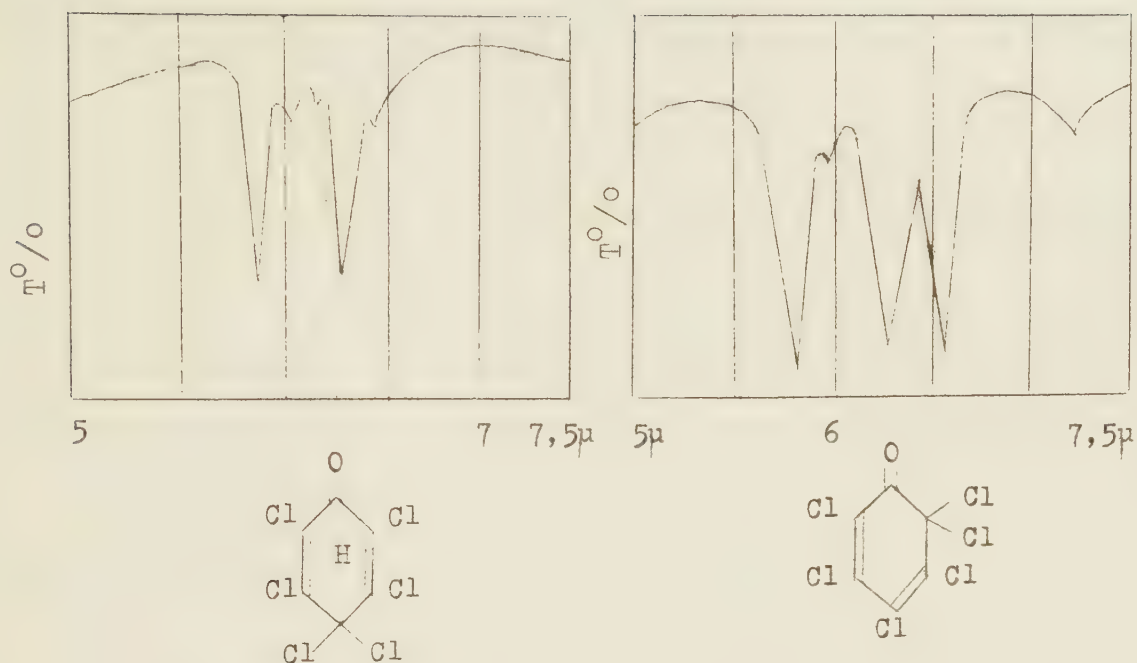
Quant à la diénone B formée par isomérisation des diénones A et D elle possède l'une des formules : X, Y ou E :



Il s'agit d'un composé beaucoup plus stable que son isomère A en particulier à la réduction et vis-à-vis de l'action de l'acide sulfurique concentré, ce qui exclut la formule X. Comme B résulte de l'isomérisation d'un composé o-quinonoïde (D), il est peu vraisemblable qu'il ait conservé une structure o-quinonoïde telle que (E). En effet, les spectres infrarouges des diénones A et B sont presque identiques dans la région comprise entre 5 et 7 μ , caractéristique de la partie cyclohexadiénonique de leurs molécules et cette région spectrale est analogue à celle de "l'hexachlorophénol" (H). On doit en conclure que les diénones A et B ont une structure p-quinonoïde et il faut attribuer à la diénone B la formule Y qui est celle de "l'hexachlorophénol" où le reste C_6Cl_5O- a pris la place d'un atome de chlore en position ortho du groupe $>C=O$

Composé	Vibration $C=O$	Vibration $C=C$ hexadiénonique
A	5,92 μ	6,34 μ
B	5,90	6,31
C_6Cl_5O "hexachlorophénol"	5,90	6,34
D	5,82	6,18 et 6,46
C_6Cl_5O "pseudohypochlorite"	5,83	6,30 et 6,52





Les spectres infrarouges représentés ci-dessus ont été obtenus sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer à double faisceau modèle 21 équipé d'un prisme de fluorine permettant une bonne dispersion dans la région comprise entre 5 et 7 μ . Les produits ont été examinés qualitativement sous forme de films obtenus par évaporation de solutions tétrachlorocarboniques.



PARTIE EXPERIMENTALE

~~~~~

Notre travail comporte l'étude des cinq composés suivants :

- PENTACHLORO-2,3,4,5,6 PENTACHLOROPHENOXY-4 CYCLOHEXADIENE-2,5 ONE-I
- PENTACHLORO-2,3,4,4,5 PENTACHLOROPHENOXY-6 CYCLOHEXADIENE-2,5 ONE-I
- PENTACHLORO-2,3,5,6,6 PENTACHLOROPHENOXY-4 CYCLOHEXADIENE-2,4 ONE-I
- TETRACHLORO-2,3,5,6 PENTACHLOROPHENOXY-4 PHENOL
- TETRACHLORO-2,3,4,5 PENTACHLOROPHENOXY-6 PHENOL

Il se compose de deux chapitres :

- dans le premier, divisé en cinq parties, nous exposons les modes de préparation et les propriétés de chacun de ces cinq composés.

- le second concerne la détermination de la structure des pentachloropentachlorophénoxy-cyclohexadiénones.

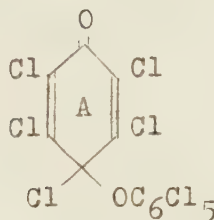




# CHAPITRE PREMIER

~~~~~

I. PENTACHLORO-2,3,4,5,6 PENTACHLOROPHENOXY-4 CYCLOHEXADIENE-2,5 ONE-I OU ISOMERE A



Nous décrivons tout d'abord les méthodes de préparation de cette diénone :

- oxydation chromique du pentachlorophénol
- oxydation permanganique du pentachlorophénol

puis diverses autres réactions au cours desquelles elle se forme avec des rendements variables.

METHODE DE PREPARATION

~~~~~

#### 1) OXYDATION CHROMIQUE.-

Nous entendons sous ce nom l'oxydation du pentachlorophénol, dissous dans l'acide acétique, par l'acide chromique, l'anhydride chromique ou le bichromate de sodium. Le résultat est le même avec ces divers réactifs, on obtient la diénone avec d'excellents rendements, tant qu'on opère à température inférieure à 30° en utilisant



des proportions équimoléculaires d'anhydride chromique - ou les quantités correspondantes de bichromate - et de phénol. Dès que la température dépasse  $50^{\circ}$  on obtient des mélanges de diénone et de chloranile, puis au-dessus de  $80^{\circ}$  on obtient uniquement du chloranile. Un trop grand excès d'agent oxydant conduit à la formation de chloranile même en opérant à froid.

a) Oxydation par l'acide chromique.-

Dans un ballon de 1 litre à 2 tubulures muni d'un agitateur et d'une ampoule à brome, on introduit 26,63 g (0,10 mol/g) de pentachlorophénol et 250 cm<sup>3</sup> d'acide acétique. On chauffe le ballon jusqu'à dissolution complète du pentachlorophénol, on laisse refroidir à  $20^{\circ}$ , puis on ajoute goutte à goutte, en agitant mécaniquement, 10 g (0,10 mol/g) de CrO<sub>3</sub> dissous dans 20 cm<sup>3</sup> d'eau et 80cm<sup>3</sup> d'acide acétique. La diénone formée très peu soluble dans l'acide acétique à froid précipite. La réaction s'effectue en une vingtaine de minutes ; on essore la diénone aussitôt et on la lave à l'eau jusqu'à ce que le filtrat soit neutre et incolore, puis on la lave à la soude diluée pour enlever toute trace de pentachlorophénol qui n'aurait pas réagi et finalement à l'eau. On la sèche dans un dessiccateur sous vide. Le produit brut est recristallisé plusieurs fois dans le tétrachlorure de carbone et on obtient 23 g de petits cristaux jaune paille, fondant à  $177^{\circ}$ . Le rendement est de 85% calculé à partir du pentachlorophénol.

| Analyse C <sub>12</sub> Cl <sub>10</sub> O <sub>2</sub> | C°/o  | Cl°/o | O°/o |
|---------------------------------------------------------|-------|-------|------|
| Calculé                                                 | 27,16 | 66,81 | 6,03 |
| Trouvé                                                  | 27,23 | 66,92 | 6,62 |

En effectuant la même expérience que précédemment mais en opérant à  $80^{\circ}$  ou en mettant 3 molécules de CrO<sub>3</sub> pour une molécule de pentachlorophénol à  $20^{\circ}$ , on obtient 21g de chloranile. Ce qui





fait un rendement, par rapport au pentachlorophénol, de 80<sup>0</sup>/.  
F = 290<sup>0</sup>

| Analyse $C_6Cl_4O_2$ | C <sup>0</sup> /o | Cl <sup>0</sup> /o |
|----------------------|-------------------|--------------------|
| Calculé              | 29,30             | 57,68              |
| Trouvé               | 29,26             | 57,65              |

b) Oxydation par l'anhydride chromique.-

Nous avons utilisé 10g (0,10 mol/g) d'anhydride chromique à 99,8<sup>0</sup>/o pour 26,63g (0,10 mol/g) de pentachlorophénol dissous dans 250 cm<sup>3</sup> d'acide acétique anhydre et nous avons agité mécaniquement pendant 5 heures. Le rendement est analogue au précédent mais comme cette réaction est beaucoup plus lente nous préférons employer la solution aqueuse de CrO<sub>3</sub>.

c) Oxydation par le bichromate de sodium.-

On dissout 29,80 g (0,10 mol/g) de bichromate de sodium (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>Na<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) dans 10 cm<sup>3</sup> d'eau et 90 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, pour 26,63 g (0,10 mol/g) de pentachlorophénol dissous dans 250 cm<sup>3</sup> d'acide acétique et on opère comme dans le cas de l'acide chromique. On obtient un rendement analogue aux précédents.

2) OXYDATION PERMANGANIQUE.-

Comme dans l'oxydation chromique, la réaction doit être conduite à une température inférieure à 30<sup>0</sup>. A température plus élevée il se forme du chloranile et cette réaction devient prépondérante à 100<sup>0</sup>.

Mode opératoire : 2,66 g (0,10 mol/g) de pentachlorophénol dissous à chaud dans 50 cm<sup>3</sup> d'acide acétique. On laisse la solution



refroidir à  $30^{\circ}$  et y ajoute goutte à goutte, en agitant, 1,58 g (0,01 mol/g) de permanganate de potassium dissous dans  $25\text{ cm}^3$  d'eau et  $30\text{ cm}^3$  d'acide acétique. La solution permanganique est décolorée instantanément. La réaction s'effectue en 15 minutes environ. La diénone est essorée, lavée à l'eau puis au méthanol. Après recristallisation dans le tétrachlorure de carbone on obtient 1,6 g de diénone pure fondant à  $177^{\circ}$ .

Dans les mêmes conditions que précédemment, mais en utilisant une solution de permanganate de potassium dans  $45\text{ cm}^3$  d'acéto-  
ne, nous avons obtenu 2,2 g de diénone pure, ce qui représente un rendement de 87% par rapport au pentachlorophénol.

En ajoutant la solution acétique de permanganate de potassium dans la solution acétique de pentachlorophénol chauffée à  $100^{\circ}$ , nous avons transformé quantitativement le pentachlorophénol en chloranile. Nous avons obtenu 2,2 g de chloranile pur fondant à  $290^{\circ}$  à partir de 2,66 g de pentachlorophénol soit un rendement de 90% par rapport au pentachlorophénol.

## MODES DE FORMATION

### 1) ACTION DU CHROMATE DE BUTYLE TERTIAIRE SUR LE PENTACHLOROPHENOL

Nous avons préparé le chromate de butyle tertiaire dans les conditions décrites par Oppenauer et Oberrauch (123) (124) en introduisant par petites fractions 2g d'anhydride chromique dans  $8\text{ cm}^3$  de butanol tertiaire refroidi entre 0 et  $5^{\circ}$ . Dans cet ester maintenu à la même température on fait couler goutte à goutte, en agitant, une solution de 1g de pentachlorophénol dans  $30\text{ cm}^3$  d'acide acétique, la réaction s'effectue en moins de 10 minutes et la diénone précipite. Par filtration, on isole 0,90 g de diénone que l'on purifie comme précédemment.



2) OXYDATION DU PENTACHLOROPHENOL PAR LE BIOXYDE DE PLOMB.-

On agite mécaniquement à la température ambiante pendant 6 heures, une suspension de 7g de bioxyde de plomb du commerce, 6g de sulfate de sodium anhydre et 5,32 g (0,02 mol/g) de pentachlorophénol préalablement dissous dans 50cm<sup>3</sup> de benzène anhydre. Quand la réaction est terminée, on filtre la suspension. Le précipité est extrait avec du benzène à chaud. On réunit cet extrait au filtrat, lave avec une solution de soude à 10<sup>0</sup>/o, sèche rapidement sur chlorure de calcium anhydre et distille sous vide. Le résidu est lavé à l'éther de pétrole et recristallisé dans le tétrachlorure de carbone. On obtient 3,7 g de diénone fondant à 177<sup>0</sup>, le rendement calculé par rapport au pentachlorophénol est d'environ 70<sup>0</sup>/o.

3) ACTION DU TETRACÉTATE DE PLOMB SUR LE PENTACHLOROPHÉNOL.-

On introduit, en agitant mécaniquement pendant 5 heures, 8,82 g (0,02 mol/g) de tétracétate de plomb dans 50 cm<sup>3</sup> d'une solution d'acide acétique contenant 2,66 g (0,01 mol/g) de pentachlorophénol chauffée à 60<sup>0</sup>. Après ce temps, on recueille 1,6 g de diénone brute fondant à 175<sup>0</sup> que l'on purifie de la manière habituelle.

4) OXYDATION DU PENTACHLOROPHENOL PAR L'ACIDE NITRIQUE.-

Comme dans le cas de l'oxydation chromique, la température joue un rôle primordial. L'oxydation doit être effectuée à une température inférieure à 10<sup>0</sup>. Car à 30<sup>0</sup> déjà, on obtient uniquement du chloranile.

5,32 g (0,02 mol/g) de pentachlorophénol sont dissous à chaud dans 120cm<sup>3</sup> d'acide acétique. On laisse refroidir la solution à 10<sup>0</sup> et y ajoute goutte à goutte, en agitant, une solution de 4,3cm<sup>3</sup> d'acide nitrique à 48,5<sup>0</sup> Bé (0,10 mol/g) dans 10cm<sup>3</sup> d'acide acétique. En maintenant toujours à cette température, on poursuit





l'agitation pendant 2 heures. On essore le précipité, le lave à l'eau puis à l'éther. On obtient finalement 3,7 g de diénone brute que l'on recristallise dans le tétrachlorure de carbone.

Reed a décrit dans une publication récente (114) la formation d'un composé ayant même formule brute que notre diénone, par action d'acide nitrique sur le pentachlorophénol en milieu trifluoracétique. Afin de vérifier si le produit de Reed est identique au nôtre, nous avons repris son expérience en suivant le mode opératoire qu'il a décrit.

Nous préparons l'anhydride trifluoracétique par déshydratation de l'acide trifluoracétique au moyen d'anhydride phosphorique : on introduit dans une colonne à distiller munie d'un ballon récepteur 114g (1 mol/g) d'acide trifluoracétique et 71g (1/2 mol/g) d'anhydride phosphorique. Le mélange est chauffé jusqu'à ce que la température en tête de colonne soit celle de l'anhydride trifluoracétique, soit  $38^{\circ}6 - 38^{\circ}8$  sous 747mm ; la séparation de l'acide trifluoracétique est facile puisque son point d'ébullition est de  $71^{\circ}$  sous 734mm. On recueille l'anhydride trifluoracétique en remplaçant le condenseur à reflux par un condenseur incliné et en amenant le ballon à sec. On obtient ainsi 85 g d'anhydride trifluoracétique.

Pour reproduire l'expérience de Reed nous avons ajouté à une suspension de 10,64g (0,04 mol/g) de pentachlorophénol dans  $30\text{cm}^3$  d'acide trifluoracétique et  $45\text{cm}^3$  d'anhydride trifluoracétique soigneusement agitée,  $4,2\text{ cm}^3$  (0,10 mol/g) d'acide nitrique incolore à 99,80%. La masse réactionnelle est maintenue à la température de  $-20^{\circ}$  pendant 4 heures, puis filtrée. La poudre jaune orangé formée est lavée à l'eau puis à l'éther. On la recristallise dans le tétrachlorure de carbone. On obtient 6,4 g d'un produit fondant à  $177^{\circ}$  dont les analyses et le spectre I.R. sont identiques à ceux de la diénone préparée par ~~les~~ autres méthodes.



Cette expérience établit d'une manière irréfutable l'identité entre le produit signalé par Reed et le nôtre malgré certaines divergences dans les propriétés décrites par cet auteur pour son produit.

L'identité entre les diverses pentachloropentachlorphénoxy cyclohexadiénones obtenues au cours de ces réactions est contrôlée par l'analyse élémentaire, le point de fusion du produit mélangé avec un échantillon pur de référence et surtout par le spectre d'absorption infrarouge dans la région de 7 à 15  $\mu$ .

#### ETUDE DES PROPRIETES DE LA DIENONE A.-

Cette diénone cristallisée dans le tétrachlorure de carbone se présente sous forme de petits cristaux jaune paille fondant à 177°.

Parfois, la diénone contient des traces de pentachlorophénol, on peut les éliminer en l'agitant dans une solution de soude à 10<sup>0</sup>/o. On l'essore, la lave à l'eau et la recristallise dans le tétrachlorure de carbone.

Les analyses établissent que cette diénone préparée par diverses méthodes a bien une formule brute  $C_{12}Cl_{10}O_2$ .

Son poids moléculaire a été obtenu par cryoscopie dans le benzène :

|                  |          |
|------------------|----------|
| Prise d'essai    | 0,3886 g |
| Poids du benzène | 16,772 g |
| $\Delta$ t       | 0,245°   |

$$P.M. = \frac{0,3886 \times 5700}{0,245 \times 16,772} = 539$$

Calculé ) 530



La diénone A possédant un chlore actif est dosée par les iodures alcalins comme les cyclohexadiénones halogénées plus simples (110). Le pouvoir oxydant est exprimé en "chlore actif" ; cette convention est analogue à celle que l'on utilise pour le dosage des chlorures décolorants et correspond au poids de chlore équivalent à l'iode libéré par 100g de produit :



cette valeur est donc double de la quantité de chlore participant effectivement à la réaction. Pour notre diénone l'équation est la suivante :



Mode opératoire : Une prise d'essai d'environ 0,106 g (0,0002 mol/g) est dissoute dans 25cm<sup>3</sup> d'acide acétique pur ; on y ajoute 3cm<sup>3</sup> d'une solution d'iodure de potassium à 5<sup>o</sup>/o. On laisse reposer 5 minutes à l'obscurité, puis titre l'iode libéré au moyen d'une solution décimormale de thiosulfate de sodium. Le virage s'effectue à la goutte en présence d'empois d'amidon. On calcule le "chlore actif" d'après :

$$\frac{n \text{ cm}^3 \times 35,457 \times 100}{1000 \times \text{Pg}}$$

|                                               |                             |
|-----------------------------------------------|-----------------------------|
| Prise d'essai                                 | 0,1097 g                    |
| S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> | 4,5 cm <sup>3</sup> 0,092 N |

$$\frac{4,5 \times 0,092 \times 35,457 \times 100}{1000 \times 0,1097} = 13,38^{\circ}/o$$

|         |                       |
|---------|-----------------------|
| Calculé | 13,36 <sup>o</sup> /o |
|---------|-----------------------|





Cette diénone est très stable à l'action de la chaleur ; elle reste inaltérée après 50 heures de chauffage à 80°.

A froid, elle est très peu soluble dans l'éther de pétrole, l'éther sulfurique, l'hexane, l'acétone, l'alcool méthylique et l'acide acétique, par contre, elle est soluble dans le benzène et le tétrachlorure de carbone.

Les solutions d'indigo dans le benzène virent au rouge au contact de la diénone. Ce test est intéressant pour la distinguer de ses isomères qui ne provoquent pas ce virage dans les mêmes conditions.

#### ETUDE DE LA RÉACTIVITÉ.-

##### 1) ACTION DES SOLVANTS.-

Les solvants que nous avons utilisés dans nos réactions n'ont aucune action sur la diénone dans les conditions suivantes :

- a) Alcool méthylique : 6 heures d'agitation à température ambiante.
- b) Acétone : 2 heures d'agitation à température ambiante.
- c) Acide acétique : 1) 20 minutes de chauffage à reflux  
2) 5 heures à température ambiante.
- d) Benzène : 1) 30 minutes de chauffage à reflux  
2) 3 heures à température ambiante
- e) Tétrachlorure de carbone : 1) 5 heures de chauffage à reflux  
2) 10 jours à température ambiante.



pour des concentrations de solutions ou de suspensions, de 5 à 10<sup>0</sup>/o. Si on dépasse le temps d'agitation ou de contact indiqué ci-dessus ces solutions ou suspensions deviennent de plus en plus colorées en rouge et on remarque finalement qu'il y a scission de la molécule de la diénone et formation du pentachlorophénol.

## 2) ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE À 66° Bé.-

L'acide sulfurique à 66° Bé chauffé avec la diénone à 80° transforme celle-ci en chloranile et pentachlorophénol et à 180° en chloranile seul.

On chauffe à 180° un mélange de 1,33 g (0,00125 mol/g) et 6cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique à 66° Bé jusqu'à ce que la diénone soit entièrement dissoute. Le mélange rougit et dégage de l'acide chlorhydrique. On continue à chauffer pendant 3 minutes, laisse reposer quelque temps et verse sur de la glace. Le précipité est essoré, lavé à l'eau et recristallisé dans le benzène. Dans ces conditions, on obtient 0,97 g de chloranile fondant à 290°.

Si on chauffe le mélange précédent pendant 5 minutes à 80°, on obtient un mélange de chloranile et de pentachlorophénol. On sépare le chloranile du pentachlorophénol par cristallisation fractionnée dans le tétrachlorure de carbone où le chloranile est très peu soluble.

## 3) ACTION DE L'ACIDE CHROMIQUE.-

Dans la préparation de cette diénone nous avons signalé qu'en opérant au-dessus de 50° ou en présence d'un fort excès d'acide chromique il y a formation de chloranile. De même en faisant réagir l'acide chromique sur la diénone pure nous obtenons du chloranile.



On dissout 1g de diénone dans 40cm<sup>3</sup> d'acide acétique à 80°. On y ajoute goutte à goutte une solution de 1g d'acide chromique dans 10cm<sup>3</sup> d'acide acétique à 80°. Lorsque tout l'acide est introduit, on laisse refroidir quelque temps et on essore les cristaux jaunes formés. C'est du chloranile brut que l'on recristallise dans l'acide acétique. On obtient ainsi 0,70 g du produit pur fondant à 290°.

#### 4) ACTION DE LA SOUDE À 10°/o.-

Les solutions aqueuses de soude caustique à 10°/o n'altèrent pas la diénone à température ambiante, à ébullition au contraire, elle est complètement détruite.

On agite mécaniquement pendant 4 heures une suspension de 2g de diénone dans 60cm<sup>3</sup> de soude à 10°/o. Après essorage et lavage à l'eau on récupère 1,90 g de diénone inaltérée.

#### 5) ACTION DU CHLORURE FERRIQUE.-

En chauffant la diénone en solution dans le tétrachlorure de carbone anhydre avec du chlorure ferrique anhydre on réalise presque totalement une isomérisation qui est à la base de la préparation de la pentachloro-2,3,4,4,5 pentachlorophénoxy-6 cyclohexadiène-2,5 one-I. Le mode opératoire est décrit ultérieurement.

#### 6) RÉACTION AVEC LE DIPHÉNYLMÉTHANE.-

Cette réaction est décrite par Reed (114) ; nous avons contrôlé sur notre produit qu'il se forme bien le (Diphénylméthoxy-)-I pentachloro-2,3,4,5,6 benzène avec ce réactif.

On chauffe à 150° pendant 5 minutes un mélange de 2,65 g (0,005 mol/g) de diénone et 15g de diphénylméthane dans un ballon





muni d'un réfrigérant à reflux. On laisse refroidir, puis on ajoute  $75\text{cm}^3$  d'alcool méthylique. On abaisse ensuite la température jusqu'à  $-5^\circ$ , le précipité commence à apparaître. Après quelques minutes on l'essore, on le lave à l'alcool méthylique à froid puis à l'éther de pétrole. Le produit obtenu, cristallisé dans l'hexane, fond à  $140^\circ$  ; il est identique à celui décrit par Reed.

| Analyse $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{Cl}_5\text{O}$ | C°/o  | Cl°/o |
|---------------------------------------------------------|-------|-------|
| Calculé                                                 | 52,75 | 40,98 |
| Trouvé                                                  | 52,90 | 40,90 |

#### 7) RÉACTION AVEC DU BROME.-

Selon Reed (114) l'action du brome sur la diénone devrait conduire à un dérivé bromé fondant à  $182-183^\circ$  qui serait la penta-chloro-2,3,4,5,6 bromo-4 cyclohexadiène-2,5 one-I. Nous avons repris cet essai dans les conditions indiquées par cet auteur pour essayer d'isoler ce dérivé bromé.

On chauffe à reflux pendant 30 minutes 2,65 g (0,005 mol/g) de diénone dans  $50\text{cm}^3$  de tétrachlorure de carbone et 1,60 g (0,01 mol/g) de brome. On distille sous vide le solvant et le brome qui n'a pas réagi. Le produit obtenu fond à  $177^\circ$ , il s'agit du produit de départ inaltéré.

Nous avons recommencé cette expérience en prolongeant le temps de chauffage de 2 à 4 fois sans obtenir de meilleurs résultats.

Nous avons effectué ensuite la réaction en milieu acétique anhydre en pensant qu'elle serait facilitée par le solvant polaire.

On chauffe à reflux pendant 30 minutes 2,65 g de diénone dans  $100\text{cm}^3$  d'acide acétique anhydre contenant 1,60 g de brome. On



distille ensuite la solution sous vide jusqu'à l'obtention d'un résidu sirupeux rougeâtre que l'on reprend par 20cm<sup>3</sup> d'éther de pétrole pour dissoudre les résines. On obtient 1,90 g d'un produit peu soluble dans l'éther de pétrole fondant à 180° qui est du pentachlorophénol.

Dans un autre essai en milieu acétique, où nous avons chauffé à 70° pendant 15 minutes seulement, nous n'avons constaté aucune action du brome.

Nous n'avons donc pu retrouver le résultat signalé par Reed.

#### 8) RÉDUCTION PAR LES IODURES ALCALINS.-

##### a) En milieu acétique.-

Nous avons adapté la méthode du dosage du pouvoir oxydant de cette diénone à la préparation des dérivés phénoliques qui se forment au cours de la réaction :

2,65 g (0,005 mol/g) de diénone sont dissous dans 100cm<sup>3</sup> d'acide acétique. On laisse refroidir la solution à 40° et on y ajoute 2,07 g (0,0125 mol/g) d'iodure de potassium dissous dans 10cm<sup>3</sup> d'eau. La réaction est presque instantanée. L'iode libéré est réduit par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium, puis on filtre la solution et précipite le phénol par addition d'eau. Le phénol est essoré, lavé à l'eau puis séché. Il fond à 160°. Sa teneur en chlore est de 66,02% et celle calculée pour le pentachlorophénol est de 66,58%. L'examen spectrophotométrique infrarouge établit que ce produit est du pentachlorophénol souillé avec une très petite quantité de phénol et d'autres impuretés non identifiées.



b) En milieu neutre.-

Contrairement à l'essai précédent, l'iodure de potassium en milieu neutre ne scinde pas la diénone en pentachlorophénol, mais la transforme en tétrachloro-2,3,5,6 pentachlorophénoxy-4 phénol que nous désignerons sous le nom de phénol  $\alpha$ . Pour que cette réaction s'effectue avec un bon rendement il faut que le milieu soit rigoureusement neutre. Une trace d'acide provoque la scission de la molécule avec formation du pentachlorophénol. En ajoutant dans une suspension alcoolique de diénone et d'iodure de potassium, des quantités croissantes d'acide acétique nous avons observé qu'au fur et à mesure que la concentration en acide croit, la proportion de phénol  $\alpha$  diminue, tandis que celle du pentachlorophénol augmente.

La pentachloro-2,3,4,5,6 pentachlorophénoxy-4 cyclohexadiène-2,5 one-I (diénone A) étant insoluble dans le méthanol, la réaction s'effectue en phase hétérogène ; pour qu'elle soit complète nous avons été obligé d'employer un excès d'iodure de potassium.

Cette réaction est à la base de la préparation du tétrachloro-2,3,5,6 pentachlorophénoxy-4 phénol.

c) En milieu acétonique.-

Reed (114) ayant signalé qu'en milieu acétonique l'iodure de sodium réagit sur la diénone décrite par lui en donnant du pentachlorophénol, nous avons repris l'expérience pour contrôler le fait. Comme l'auteur n'a donné aucun détail opératoire, nous avons conduit la réaction comme celle décrite précédemment en milieu de méthanol.

On introduit dans un mortier 2,65 g de diénone A finement pulvérisée, on y ajoute 1,88 g (0,0125 mol/g) d'iodure de sodium et par petites fractions 100cm<sup>3</sup> d'acétone. On triture jusqu'à ce



que la diénone soit entièrement transformée en phénate soluble dans l'acétone. Nous avons constaté que la réaction est beaucoup plus rapide que dans le méthanol ; l'iode libéré est éliminé par une solution concentrée de thiosulfate de sodium. On filtre la solution et on acidifie le filtrat. Le phénol obtenu est du phénol  $\alpha$  pratiquement exempt de pentachlorophénol. Après cristallisation on obtient 2,10 g de phénol  $\alpha$  pur fondant à  $212^{\circ}$ .

| Analyse $C_{12}HCl_9O_2$ | C°/o  | Cl°/o |
|--------------------------|-------|-------|
| Calculé                  | 29,04 | 64,31 |
| Trouvé                   | 29,12 | 64,37 |

Ici encore le résultat obtenu diffère de celui décrit par Reed, la réaction en milieu acétonique est la même qu'en milieu méthanolique.

#### 9) ACTION D'AUTRES RÉDUCTEURS.-

##### a) Zinc en poudre en milieu acétique.-

2,65 g de diénone sont dissous dans  $100\text{cm}^3$  d'acide acétique à chaud et on y ajoute 3g de zinc en poudre. La réaction se fait instantanément. La solution jaune se décolore ; on la filtre et précipite le phénol par addition d'eau. On l'essore, le dissout dans la soude à 10 pour 100, filtre la solution et acidifie le filtrat par l'acide chlorhydrique. Le phénol est de nouveau essoré, lavé à l'eau, séché et recristallisé dans le tétrachlorure de carbone. On obtient 2,05 g de pentachlorophénol fondant à  $185^{\circ}$ .

##### b) Zinc en poudre en milieu alcoolique neutre.-

2,65 g de diénone, 3g de ~~zinc~~ en poudre et  $100\text{cm}^3$  d'alcool méthylique sont chauffés à  $50^{\circ}$  pendant 10 minutes. La suite des





opérations est la même que ci-dessus. Le rendement en pentachlorophénol est du même ordre.

c) Anhydride sulfureux en milieu acétonique.-

On fait barboter, pendant 10 minutes, un courant d'anhydride sulfureux dans une suspension de 2,65 g de diénone dans 100cm<sup>3</sup> d'acétone à 90<sup>0</sup>/o. L'anhydride sulfureux en excès est éliminé par passage d'air. On ajoute de l'eau dans la solution acétonique et essore le précipité. On dissout ensuite celui-ci dans une solution de soude à 10<sup>0</sup>/o, filtre la solution et acidifie le filtrat. On obtient 1,85 g de pentachlorophénol fondant à 185<sup>0</sup>.

d) Hydrogène en présence de nickel Raney en milieu méthanolique.-

On met en suspension 2,65 g de diénone finement pulvérisée dans 100cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique pur, on introduit 2,50 g de nickel Raney en suspension méthanolique et on fait passer un courant d'hydrogène pendant une heure. La solution légèrement jaune devient incolore. On filtre la solution, lave le nickel plusieurs fois à l'alcool méthylique et élimine l'alcool par distillation sous vide. Le résidu obtenu est séché et recristallisé dans le tétrachlorure de carbone. On obtient 1,90 g de pentachlorophénol fondant à 188<sup>0</sup>.

e) Chlorure stanneux en milieu acétochlorhydrique.-

Une solution de chlorure stanneux préparée par dissolution de 5g d'étain dans 20cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique à 22<sup>0</sup> Bé est ajoutée à une solution de 100cm<sup>3</sup> d'acide acétique contenant 2,65 g de diénone. La réduction est instantanée. On filtre la solution et ajoute de l'eau dans le filtrat. On essore le précipité formé, le lave à l'eau et le dissout dans la soude à 10<sup>0</sup>/o. En précipitant la solution sodique par acidification, on obtient 2,10 g de pentachlorophé-



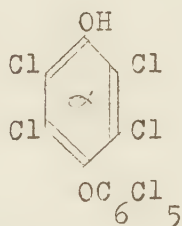
nol qui, recristallisé dans le tétrachlorure de carbone, fond à 188°.

. . .

Dans tous ces essais il y a eu scission de la molécule et dans aucun des cas rapportés ci-dessus nous n'avons pu retrouver des quantités appréciables de tétrachloro-2,3,5,6 pentachlorphénoxy-4 phénol fondant à 212°.

. . .

## II. TETRACHLORO-2,3,5,6 PENTACHLOROPHENOXY-4 PHENOL OU PHENOL $\alpha$ .



Nous avons préparé ce phénol à partir de la pentachloro-2,3,4,5,6 pentachlorophénoxy-4 cyclohexadiène-2,5 one-I (diénone A) par action des iodures alcalins en milieu neutre.

### METHODE DE PREPARATION

On introduit dans un mortier 53,07 g (0,10 mol/g) de pentachloro-2,3,4,5,6 pentachlorophénoxy-4 cyclohexadiène-2,5 one-I finement pulvérisée, on y ajoute 37,5 g (0,25 mol/g) d'iodure de sodium et par petites fractions 2 litres d'acétone pure. On triture jusqu'à ce que la diénone soit entièrement transformée en



phénate soluble dans l'acétone. L'iode libéré est réduit par le thiosulfate de sodium en solution saturée. On filtre la solution et on acidifie le filtrat. Le phénol obtenu est essoré, lavé à l'eau, séché et recristallisé dans un mélange de benzène et d'hexane. On obtient 44g de tétrachloro-2,3,5,6 pentachlorophénoxy-4 phénol (phénol  $\alpha$ ) fondant à  $212^{\circ}$  avec un rendement de 89% calculé par rapport à la diénone.

| Analyse $C_{12}HCl_9O_2$ | C%    | Cl%   | O%   |
|--------------------------|-------|-------|------|
| Calculé                  | 29,04 | 64,31 | 6,45 |
| Trouvé                   | 29,03 | 64,30 | 7,00 |

#### ETUDE DES PROPRIETES DU PHENOL $\alpha$

Ce phénol cristallisé dans un mélange de benzène et d'hexane se présente sous forme de petites aiguilles brillantes incolores fondant à  $212^{\circ}$ .

Son poids moléculaire a été déterminé par cryoscopie dans le benzène :

|               |                 |
|---------------|-----------------|
| Prise d'essai | 0,3756 g        |
| Benzène       | 24,005 g        |
| $\Delta t$    | $0,175^{\circ}$ |

$$P.M. = \frac{0,3756 \times 5700}{0,175 \times 24,005} = 502$$

|         |     |
|---------|-----|
| Calculé | 496 |
|---------|-----|

Ce phénol est titré par la soude en présence de phénolphtaléine dans le méthanol.





|               |                      |
|---------------|----------------------|
| Prise d'essai | 0,5626 g             |
| NaOH N/10     | 11,2 cm <sup>3</sup> |

$$P.M. = \frac{0,5626 \times 10.000}{11,2} = 502$$

|         |     |
|---------|-----|
| Calculé | 496 |
|---------|-----|

A froid, il est très peu soluble dans l'éther de pétrole, l'hexane, l'alcool méthylique; par contre, il est soluble dans le tétrachlorure de carbone, le benzène, l'acide acétique.

On peut le recristalliser dans l'un des solvants suivants : mélange de benzène et d'hexane, benzène, tétrachlorure de carbone, acide acétique.

Il est peu soluble dans la soude à 10°/o à froid mais soluble à chaud.

#### 1) FORMATION DES DÉRIVÉS CARACTÉRISTIQUES.-

Les trois dérivés caractéristiques ci-dessous sont préparés par action de chlorures d'acides sur le dérivé sodé anhydre du phénol  $\alpha$  en milieu benzénique anhydre. Ils sont recristallisés dans un mélange de benzène et d'alcool méthylique.

a) benzoate

F = 187°

| Analyse C <sub>19</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>9</sub> O <sub>3</sub> | C°/o  | H°/o | Cl°/o | O°/o |
|-----------------------------------------------------------------------|-------|------|-------|------|
| Calculé                                                               | 38,01 | 0,84 | 53,15 | 8,00 |
| Trouvé                                                                | 38,06 | 0,94 | 53,12 | 8,42 |



b) benzènesulfonate

F = 227°

|                             |       |       |      |
|-----------------------------|-------|-------|------|
| Analyse $C_{18}H_5Cl_9O_4S$ | C°/o  | Cl°/o | S°/o |
| Calculé                     | 33,97 | 50,15 | 5,06 |
| Trouvé                      | 33,96 | 50,29 | 5,18 |

c) p-toluènesulfonate

F = 196°

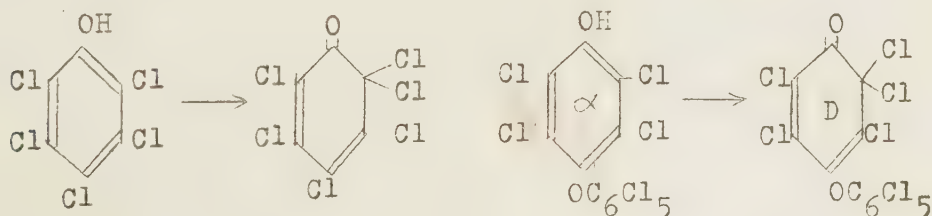
|                             |       |       |      |
|-----------------------------|-------|-------|------|
| Analyse $C_{19}H_7Cl_9O_4S$ | C°/o  | Cl°/o | S°/o |
| Calculé                     | 35,08 | 49,08 | 4,92 |
| Trouvé                      | 35,36 | 49,37 | 4,90 |

2) ACTION D'AGENTS CHLORURANTS.-

Nous avons appliqué au phénol  $\alpha$  les réactions décrites par Fort (110) pour l'obtention de cyclohexadiénones oxydantes :

- action du chlore sur le dérivé sodé du phénol en suspension dans un solvant inerte,
- action de l'acide hypochloreux sur le phénol,
- action d'un hypochlorite d'alcoyle sur le phénol.

Au moyen de ces réactions nous avons obtenu une nouvelle diénone  $C_{12}Cl_{10}O_2$  isomère de la pentachloro-2,3,4,5,6 pentachloro-phénoxy-4 cyclohexadiène-2,5 one-I (diénone A). De même qu'à partir du pentachlorophénol ces réactions ont conduit à l'hexachloro-2,3,4,5,6,6 cyclohexadiène-2,4 one-I le phénol  $\alpha$  conduit à une cyclohexadiénone D.





### 3) OXYDATION PAR LES DÉRIVÉS CHROMIQUES.-

#### a) Action du bichromate de sodium à froid.-

2,48 g (0,005 mol/g) de phénol  $\alpha$  sont dissous dans 100cm<sup>3</sup> d'acide acétique à chaud. A cette solution refroidie à 5° est ajoutée goutte à goutte une solution de 2,5 g de bichromate de sodium, dissous dans 5cm<sup>3</sup> d'eau et 15cm<sup>3</sup> d'acide acétique. On laisse reposer pendant quelque temps dans un endroit frais, puis on essore le précipité, on le lave à l'eau et enfin avec très peu d'alcool méthylique. On le sèche dans un dessiccateur sous vide. Ce produit oxyde l'iodure de potassium en milieu acétique. Il s'agit peut être d'une cyclohexadiénone complexe correspondant à l'accolement de deux restes (C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>O - C<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>O-) <sub>2</sub>. F = 170°.

| Analyse C <sub>24</sub> Cl <sub>18</sub> O <sub>4</sub> | C°/o  | Cl°/o | O°/o |
|---------------------------------------------------------|-------|-------|------|
| Calculé                                                 | 29,11 | 64,43 | 6,46 |
| Trouvé                                                  | 29,20 | 64,38 | 7,07 |

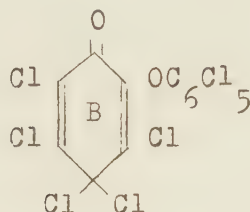
Ce produit est instable ; sous l'action de la chaleur, après 2 heures à 60° ou quelques minutes à 100°, il se décompose en un produit amorphe, fondant vers 310°, ne contenant plus que 55°/o de chlore total et qui n'est plus oxydant.

#### b) Action de l'acide chromique à 80°.-

L'acide chromique à chaud transforme quantitativement le phénol  $\alpha$  en chloranile. Cette réaction a permis de confirmer la structure de ce tétrachloro-2,3,5,6 pentachlorophénoxy-4 phénol. Le mode opératoire est décrit au chapitre 2.



III. PENTACHLORO-2,3,4,4,5 PENTACHLOROPHENOXY-6 CYCLOHEXADIENE-2,5  
ONE-I OU ISOMERE B



Nous avons préparé cet isomère en appliquant la technique décrite par Denivelle et Fort (110) (120) (119) à la pentachloro-2,3,4,5,6 pentachlorophénoxy-4 cyclohexadiène-2,5 one-I ( $F = 177^{\circ}$ ) et en utilisant le chlorure ferrique comme catalyseur.

Nous avons constaté ainsi que le signalaient ces auteurs (118) que le chlorure ferrique du commerce contient toujours de faibles traces d'impuretés et d'eau qui provoquent une certaine scission en pentachlorophénol. La qualité du chlorure ferrique peut ainsi faire varier le rendement en produit isomérisé de 50 à 80%. Il est donc indispensable de rechercher un chlorure ferrique qui soit le plus pur possible.

METHODE DE PREPARATION

On chauffe à reflux, en agitant, jusqu'à dissolution complète 53,07g (0,1 mol/g) de pentachloro-2,3,4,5,6 pentachlorophénoxy-4 cyclohexadiène-2,5 one-I dans 400cm<sup>3</sup> de tétrachlorure de carbone anhydre et on ajoute 6g de chlorure ferrique pur. Après deux heures de chauffage à reflux, on prélève toutes les heures 10cm<sup>3</sup> du mélange et on le traite de la même façon que la solution finale. Le précipité doit avoir un point de fusion égal ou supérieur à 170°. Si ce point de fusion est trop inférieur à 170° (entre 140 et 160°), la diénone n'est pas encore totalement transformée.





Il y a donc, à ce moment, un mélange de diénone de départ et de diénone isomérisée. On continue à chauffer et à agiter jusqu'à ce que le précipité ait un point de fusion égal ou supérieur à  $170^{\circ}$ . On ajoute ensuite  $300\text{cm}^3$  de tétrachlorure de carbone pour éviter la précipitation du produit isomérisé à froid et on laisse refroidir le mélange réactionnel. On le lave ensuite à l'acide chlorhydrique dilué, à la soude diluée et enfin à l'eau. On le sèche rapidement sur chlorure de calcium anhydre et on distille sous vide le solvant. Le résidu est lavé à l'éther de pétrole et recristallisé dans le tétrachlorure de carbone. On obtient 44,5 g de diénone isomérisée B, fondant à  $178^{\circ}$ , soit un rendement de  $83\%$ .

| Analyse $\text{C}_{12}\text{Cl}_{10}\text{O}_2$ | C°/o  | Cl°/o | O°/o |
|-------------------------------------------------|-------|-------|------|
| Calculé                                         | 27,16 | 66,81 | 6,03 |
| Trouvé                                          | 27,09 | 66,80 | 6,55 |

#### ETUDE DES PROPRIÉTÉS DE L'ISOMÈRE B

Cristallisée dans le tétrachlorure de carbone la diénone B se présente sous forme de petites aiguilles brillantes légèrement plus jaune que son isomère A.

Son poids moléculaire a été déterminé par cryoscopie dans le benzène :

|               |                 |
|---------------|-----------------|
| Prise d'essai | 0,3050 g        |
| Benzène       | 15,3456 g       |
| $\Delta t$    | $0,210^{\circ}$ |

$$\text{P.M.} = \frac{0,3050 \times 5700}{0,210 \times 15,3456} = 539$$

Calculé ) 530



Le pouvoir oxydant de cette diénone est dosé selon le même principe que celui de son isomère A décrit précédemment.



|                                   |                             |
|-----------------------------------|-----------------------------|
| Prise d'essai                     | 0,1072 g                    |
| $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ | 4,4 cm <sup>3</sup> 0,092 N |

$$\frac{4,4 \times 0,092 \times 35,457 \times 100}{1000 \times 0,1072} = 13,39\%$$

|         |        |
|---------|--------|
| Calculé | 13,36% |
|---------|--------|

Elle est très stable à l'action de la chaleur et reste inaltérée après 50 heures de chauffage à 80°.

Elle est légèrement plus soluble que son isomère A dans tous les solvants. Elle est peu soluble à froid dans l'éther de pétrole, l'éther sulfurique, l'acétone, l'hexane, l'alcool méthylique l'acide acétique. Par contre elle est soluble dans le benzène et le tétrachlorure de carbone.

Elle n'a aucune action sur l'indigo, ce qui permet de la distinguer de son isomère A.

### ETUDE DE LA RÉACTIVITÉ

#### 1) ACTION DES SOLVANTS.-

Cette diénone est beaucoup moins réactive vis-à-vis des solvants que son isomère A. Les solvants que nous avons utilisés dans nos réactions n'ont aucune action sur la diénone dans les mêmes conditions que celles de son isomère A.



Pour établir les différences de réactivité entre les deux isomères : la pentachloro-2,3,4,5,6 pentachlorophénoxy-4 cyclohexadiène-2,5 one-I (A) et la pentachloro-2,3,4,4,5 pentachlorophénoxy-6 cyclohexadiène-2,5 one-I (B), nous avons repris dans les mêmes conditions quelques unes des expériences décrites pour l'isomère (A) et nous avons comparé les produits obtenus au cours de ces réactions.

## 2) ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE À 66° Bé.-

Dans les mêmes conditions que pour la diénone A, nous avons constaté que l'acide sulfurique n'a aucune action sur la diénone B. Ainsi après avoir chauffé pendant 3 minutes à 180° un mélange de 1,33 g de diénone B et 6cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique à 66° Bé, nous avons retrouvé 1,10 g de diénone inaltérée.

## 3) ACTION DE L'ACIDE CHROMIQUE.-

La réaction s'effectue selon la technique mentionnée précédemment. Par action de 1g d'acide chromique sur 1g de diénone dissous dans 40cm<sup>3</sup> d'acide acétique, on retrouve, après traitement, 0,90 g du produit de départ inaltéré.

## 4) ACTION DE LA SOUDE À 10°/o.-

Comme dans le cas de la diénone (A) les solutions aqueuses et froides de soude à 10°/o n'altèrent pas la diénone.

## 5) ACTION DU DIPHÉNYLMÉTHANE.-

Afin de comparer la réactivité de l'isomère B avec celle du produit décrit par Reed, nous avons examiné l'action du diphénylméthane dans les mêmes conditions décrites par cet auteur.





On chauffe à  $150^{\circ}$  pendant 5 minutes un mélange de 2,65 g de diénone et 15 g de diphénylméthane. La diénone est entièrement dissoute et donne au mélange une coloration jaune. On le laisse refroidir, puis on y ajoute  $15\text{cm}^3$  d'alcool méthylique. On abaisse la température à  $-20^{\circ}$ . Quand tout est pris en masse, on essore le précipité, on le lave à l'alcool méthylique à froid puis à l'éther de pétrole. On récupère 2,55 g de diénone de départ fondant à  $178^{\circ}$ .

#### 6) ACTION DU BROME.-

On chauffe à reflux pendant 30 minutes 2,65 g de diénone dans  $50\text{cm}^3$  de tétrachlorure de carbone et 1,60 g de brome. On distille sous vide le solvant et le brome qui n'a pas réagi. Le produit obtenu fond à  $178^{\circ}$ , il s'agit de la diénone de départ inaltérée.

#### 7) ACTION DES IODURES ALCALINS EN MILIEU NEUTRE OU ACIDE.-

Contrairement à la diénone A que la réaction soit conduite en milieu neutre ou acide, la diénone B donne toujours le même phénol, le tétrachloro-2,3,4,5 pentachlorophénoxy-6 phénol ou phénol  $\beta$  ; il n'y a donc pas de coupure du pont éther.

##### a) En milieu alcoolique.-

On introduit dans un mortier 2,65 g (0,005 mol/g) de diénone finement pulvérisée et on y ajoute 2,07 g (0,0125 mol/g) d'iodure de potassium et par petites fractions  $100\text{cm}^3$  d'alcool méthylique pur. On triture jusqu'à ce que la diénone soit entièrement transformée en phénate soluble dans le mélange et on réduit l'iode libéré par le thiosulfate de sodium dissout dans un minimum d'eau. On filtre la solution et acidifie le filtrat. Le phénol brut obtenu est lavé à l'eau, séché et recristallisé dans un mélange de benzène et d'hexane. On obtient 2,25 g de tétrachloro-2,3,4,5



pentachlorophénoxy-6 phénol fondant à 208° avec un rendement de 90°/o calculé par rapport à la diénone.

| Analyse $C_{12}HCl_9O_2$ | C°/o  | Cl°/o |
|--------------------------|-------|-------|
| Calculé                  | 29,04 | 64,31 |
| Trouvé                   | 29,08 | 64,50 |

b) En milieu acétique.-

Cette réaction est à la base de la préparation du phénol  $\beta$ .  
Le mode opératoire est décrit ultérieurement.

8) ACTION D'AUTRES RÉDUCTEURS.-

Comme dans le cas des iodures alcalins, les réducteurs mentionnés ci-après transforment la diénone en phénol  $\beta$ .

a) Action du zinc en milieu acétique.-

La technique est la même que celle de l'isomère A. A partir de 2,65 g de diénone B dissous dans 100cm<sup>3</sup> d'acide acétique et 3g de zinc en poudre, on obtient, après traitement, 1,90 g de phénol  $\beta$ .

b) Anhydride sulfureux en milieu acétonique.-

La réaction s'effectue selon les indications signalées précédemment. On fait barboter un courant d'anhydride sulfureux dans une suspension de 2,65 g de diénone dans 100cm<sup>3</sup> d'acétone à 90°/o. Après les opérations habituelles on obtient 1,85 g de phénol  $\beta$  fondant à 208°.

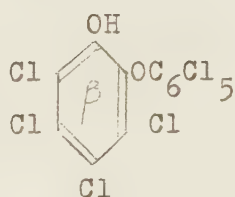


c) Hydrogène en présence de nickel Raney.-

On met en suspension 2,65 g de diénone B finement pulvérisée dans 100cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique pur, on introduit 2,5 g de nickel Raney en suspension dans l'alcool méthylique et on fait barboter un courant d'hydrogène pendant une heure. On filtre la solution, lave le nickel plusieurs fois à l'alcool méthylique à chaud et élimine l'alcool par distillation. Le résidu est recristallisé dans un mélange de benzène et d'hexane. On obtient 2,00 g de phénol  $\beta$ .

Pour doser l'acide chlorhydrique formé au cours de la réaction, au lieu de distiller l'alcool sous vide, on acidifie la solution par l'acide nitrique et ajoute de l'eau jusqu'à la fin de précipitation. Quand une petite prise d'essai ne donne plus de précipité, on filtre la solution et ajoute au filtrat une solution de nitrate d'argent. On essore, sèche et pèse le chlorure d'argent formé. Le poids trouvé correspond à la valeur théorique.

IV. TETRACHLORO-2,3,4,5 PENTACHLOROPHENOXY-6 PHENOL OU PHENOL  $\beta$ .-



On peut préparer ce phénol par action de la plupart des agents réducteurs sur la pentachloro-2,3,4,4,5 pentachlorophénoxy-6 cyclohexadiène-2,5 one-I : action des iodures alcalins en milieu neutre ou acide, de la poudre de zinc en milieu acétique, du chlorure stanneux en milieu chlorhydrique, de l'anhydride sulfureux en milieu acétonique, de l'hydrogène en présence de nickel Raney. Nous décrivons ici la méthode aux iodures alcalins en milieu acétique qui conduit à un produit pur avec un bon rendement.



### METHODE DE PREPARATION

On dissout à chaud 26,53 g (0,05 mol/g) de pentachloro-2,3,4,4,5 pentachlorophénoxy-6 cyclohexadiène-2,5 one-I dans 900cm<sup>3</sup> d'acide acétique, on laisse refroidir à 50° et on ajoute 20,75 g (0,125 mol/g) d'iodure de potassium dans 100cm<sup>3</sup> d'eau. La réaction se fait instantanément. On réduit ensuite l'iode libéré par une solution de thiosulfate de sodium à 30°/o. On filtre la solution et distille le solvant. Le résidu est essoré, lavé à l'eau, séché et recristallisé dans un mélange de benzène et d'hexane. On obtient 21 g de tétrachloro-2,3,4,5 pentachlorophénoxy-6 phénol ou phénol  $\beta$  fondant à 208° avec un rendement de 84°/o calculé par rapport à la diénone.

| Analyse C <sub>12</sub> HCl <sub>9</sub> O <sub>2</sub> | C°/o  | Cl°/o |
|---------------------------------------------------------|-------|-------|
| Calculé                                                 | 29,04 | 64,31 |
| Trouvé                                                  | 29,08 | 64,50 |

### ETUDE DES PROPRIETES

Cristallisé dans un mélange de benzène et d'hexane ce phénol se présente sous forme de microcristaux légèrement ocres fondant à 208°.

Son poids moléculaire a été déterminé par cryoscopie dans le benzène :

|               |           |
|---------------|-----------|
| Prise d'essai | 0,3922 g  |
| Benzène       | 24,0120 g |
| $\Delta t$    | 0,180°    |





$$\text{P.M.} = \frac{0,3922 \times 5700}{0,180 \times 24,0120} = 520$$

Calculé 496

Ce phénol, comme le pentachlorophénol, très acide, est titré à la soude en présence de phénolphtaléine dans le méthanol.

|               |                   |
|---------------|-------------------|
| Prise d'essai | 0,6027 g          |
| NaOH N/10     | 12cm <sup>3</sup> |

$$\text{P.M.} = \frac{0,6027 \times 10.000}{12} = 502$$

Calculé 496

Le phénol  $\beta$  est légèrement plus soluble dans divers solvants que son isomère  $\alpha$ .

A froid, il est très peu soluble dans l'éther de pétrole, l'hexane, l'alcool méthylique, par contre, il est soluble dans le tétrachlorure de carbone, le benzène, l'acide acétique.

On peut le recristalliser dans l'un des solvants suivants : mélange de benzène et d'hexane, tétrachlorure de carbone, acide acétique, benzène.

Il est légèrement plus soluble dans la soude à 10<sup>0</sup>/o, à froid, que son isomère  $\alpha$ .

#### 1) FORMATION DES DÉRIVÉS CARACTÉRISTIQUES.-

Les trois dérivés caractéristiques ci-dessous sont obtenus par action de chlorures d'acides sur le dérivé sodé anhydre du



phénol  $\beta$ . Ils sont recristallisés dans un mélange de benzène et d'alcool méthylique.

a) Benzoate

F = 174°

| Analyse $C_{19}H_5Cl_9O_3$ | C°/o  | Cl°/o | O°/o |
|----------------------------|-------|-------|------|
| Calculé                    | 38,01 | 53,15 | 8,00 |
| Trouvé                     | 38,15 | 52,95 | 8,47 |

b) Benzènesulfonate

F = 171°

| Analyse $C_{18}H_5Cl_9O_4S$ | C°/o  | Cl°/o | S°/o |
|-----------------------------|-------|-------|------|
| Calculé                     | 33,97 | 50,15 | 5,06 |
| Trouvé                      | 33,85 | 50,18 | 5,16 |

c) p-toluènesulfonate

F = 155°

| Analyse $C_{19}H_7Cl_9O_4S$ | C°/o  | Cl°/o | S°/o |
|-----------------------------|-------|-------|------|
| Calculé                     | 35,08 | 49,08 | 4,92 |
| Trouvé                      | 35,06 | 49,37 | 4,85 |

2) ACTION DES HALOGENES SUR LE DÉRIVÉ SODÉ.-

a) Préparation du dérivé sodé du phénol  $\beta$ .-

Le dérivé sodé anhydre est obtenu par action du méthylate de sodium en proportion stoechiométrique sur le phénol  $\beta$  en solution méthanolique ; puis évaporation à sec sous vide.

b) Action du chlore sur le dérivé sodé.-

On fait barboter un courant de) chlore sec dans un flacon



de 500cm<sup>3</sup> taré contenant 250cm<sup>3</sup> de tétrachlorure de carbone anhydre et refroidi à 5° jusqu'à absorption de 20 g de chlore. On y ajoute, par petites fractions et en agitant, 10,36 g (0,02 mol/g) de dérivé sodé finement pulvérisé. Le flacon est toujours maintenu dans le bain glacé. La réaction se fait en 30 minutes environ. On élimine le chlore par barbotage d'un courant d'air et le chlorure de sodium formé au cours de la réaction, par filtration. Le solvant est distillé sous vide et le résidu est essoré, lavé à l'éther de pétrole et recristallisé dans le tétrachlorure de carbone. On obtient 8,4 g d'un produit fondant à 177° qui n'est autre que la pentachloro-2,3,4,5,6 pentachlorophénoxy-4 cyclohexadiène-2,5 one-I. Nous n'avons pas étudié le mécanisme de cette réaction.

| Analyse C <sub>12</sub> Cl <sub>10</sub> O <sub>2</sub> | C°/o  | Cl°/o |
|---------------------------------------------------------|-------|-------|
| Calculé                                                 | 27,16 | 66,81 |
| Trouvé                                                  | 27,13 | 66,89 |

c) Action du brome sur le dérivé sodé.-

3,20 g de brome (0,02 mol/g) et 100cm<sup>3</sup> de tétrachlorure de carbone anhydre sont refroidis à 5°, on y ajoute, par petites fractions et en agitant, 5,18g (0,01 mol/g) de dérivé sodé finement pulvérisé. On filtre la solution et élimine le brome en excès et le solvant par distillation sous vide. Le résidu obtenu est recristallisé dans le tétrachlorure de carbone. On obtient 4,60 g d'un produit légèrement jaune fondant à 162°. Il s'agit peut être d'un "pseudohypobromite" complexe du même type que ceux que Denivelles et Fort ont obtenu pour des phénols plus simples.

| Analyse C <sub>12</sub> Br Cl <sub>9</sub> O <sub>2</sub> | C°/o  | Br°/o | Cl°/o |
|-----------------------------------------------------------|-------|-------|-------|
| Calculé                                                   | 25,05 | 13,90 | 55,50 |
| Trouvé                                                    | 24,55 | 13,69 | 55,74 |





### 3) OXYDATION PAR LES DÉRIVÉS CHROMIQUES.-

L'action du bichromate de sodium en milieu acétique à froid sur le phénol  $\beta$  conduit à une nouvelle cyclohexadiénone complexe correspondant à l'accolement de deux restes  $(C_6Cl_5O - C_6Cl_4O-)_2$  et dont nous n'avons pas précisé la structure. Celle de l'acide chromique à  $80^\circ$  conduit à une petite quantité de cette diénone et à une fraction importante de pentachlorophénoxy-2 trichloro-3,5,6 p-quinone.

#### a) Action du bichromate de sodium à froid.-

On ajoute goutte à goutte, en agitant, 2,5 g de bichromate de sodium dissous dans  $5cm^3$  d'eau et  $15cm^3$  d'acide acétique à  $60cm^3$  d'une solution d'acide acétique contenant 2,48 g (0,005 mol/g) de phénol  $\beta$  refroidi à  $10^\circ$ . La réaction est très lente, on continue à agiter en maintenant la même température pendant 2 heures. On laisse cristalliser le produit pendant quelques heures, essore le précipité, le lave à l'eau et le sèche sous vide. Le produit étant instable, on ne peut le cristalliser dans aucun solvant. Pour le purifier, on le dissout dans l'éther sulfurique et le précipite par addition d'alcool méthylique. On le sèche enfin dans un dessiccateur. Ce produit jaune paille fondant à  $164^\circ$  oxyde l'iodure de potassium en milieu acétique. Il s'agit probablement d'une cyclohexadiénone complexe correspondant à l'accolement de deux restes  $(C_6Cl_5O - C_6Cl_4O-)_2$ .

| Analyse $C_{24}Cl_{18}O_4$ | C°/o  | Cl°/o | O°/o |
|----------------------------|-------|-------|------|
| Calculé                    | 29,11 | 64,43 | 6,46 |
| Trouvé                     | 29,33 | 64,28 | 7,10 |

Elle est plus stable que son isomère formé à partir du phénol  $\alpha$ .



b) Action de l'acide chromique à 80°.-

En effectuant la réaction à 80° au lieu de 10°, nous avons constaté qu'il se forme une petite quantité de diénone complexe signalée ci-dessus (teneur en chlore 64,43°/o) et une fraction importante de pentachlorophénoxy-2 trichloro-3,5,6 p-quinone (teneur en chlore 59,62°/o). La formation de cette quinone dans ces conditions nous a permis d'établir la constitution du tétrachloro-pentachlorophénoxy-phénol de départ. La technique est décrite au chapitre II.

c) Action du chlorure de chromyle à 10°.-

Le chlorure de chromyle à 10° donne avec le phénol  $\beta$  la même diénone que celle obtenue par action du bichromate de sodium à froid. Mais la réaction est beaucoup plus rapide.

1,54 g (0,01 mol/g) de chlorure de chromyle dissous dans 10cm<sup>3</sup> d'acide acétique sont ajoutés goutte à goutte et en agitant à une solution de 60cm<sup>3</sup> d'acide acétique contenant 2,48 g (0,005 mol/g) de phénol  $\beta$  refroidi à 10°. La réaction est instantanée. La purification du produit est effectuée comme dans le cas ci-dessus. On obtient 1,60 g de la nouvelle diénone fondant à 164°. Chlore trouvé 64,32°/o (théorie 64,43°/o pour C<sub>24</sub>Cl<sub>18</sub>O<sub>4</sub>).

4) OXYDATION PERMANGANIQUE.-

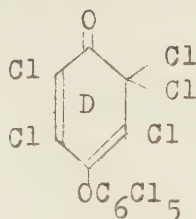
Comme dans le cas de l'action du bichromate de sodium et du chlorure de chromyle à 10°, nous obtenons la même diénone complexe, ce qui est confirmé par le spectre I.R.

1,58 g (0,01 mol/g) de permanganate de potassium dissous dans 45cm<sup>3</sup> d'acétone est introduit, goutte à goutte, dans une solution de 2,48 g de phénol  $\beta$  dans 60cm<sup>3</sup> d'acide acétique. La réaction



est aussi instantanée. La suite des opérations est effectuée comme dans les cas ci-dessus. On obtient 1,60 g de diénone fondant à 164°.

V. PENTACHLORO-2,3,5,6,6 PENTACHLOROPHENOXY-4 CYCLOHEXADIENE-2,4  
ONE-I OU ISOMERE D



Cette diénone peut être préparée à partir du tétrachloro-2,3,5,6 pentachlorophénoxy-4 phénol ou phénol  $\propto$  : soit par action du chlore sur son dérivé sodé en suspension dans un solvant inerte, soit par action de l'acide hypochloreux ou d'un hypochlorite d'alcoyle sur le phénol. Nous décrirons chacun de ces modes opératoires.

METHODES DE PREPARATION

1) ACTION DU CHLORE SUR LE DÉRIVÉ SODÉ.-

24,8 g (0,05 mol/g) de tétrachloro-2,3,5,6 pentachlorophénoxy-4 phénol sont dissous à chaud dans 620cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique à 99°. La solution colorée en rose (héliantheme), additionnée de 50cm<sup>3</sup> d'une solution de méthylate de sodium normale, devient incolore. On élimine l'alcool par distillation sous vide. Le phénate obtenu est séché.

On fait passer un courant de chlore sec dans un flacon de 500cm<sup>3</sup> taré, contenant 250cm<sup>3</sup> de tétrachlorure de carbone anhydre



et refroidi à  $5^{\circ}$ , jusqu'à absorption de 20g de chlore. On y ajoute, par petites fractions et en agitant, 10,36 g (0,02 mol/g) de phénate finement pulvérisé. Le flacon est toujours maintenu dans le bain glacé. Au contact de la solution de chlore le dérivé sodé devient d'abord brun puis se décolore. On élimine le chlore en excès par barbotage d'un courant d'air et le chlorure de sodium formé au cours de la réaction par filtration. On distille sous vide les  $2/3$  du tétrachlorure de carbone et laisse cristalliser la diénone formée. On l'essore, la lave avec l'éther de pétrole, la recrystallise dans le tétrachlorure de carbone. On obtient 8,5 g de diénone fondant à  $170^{\circ}$ . Le rendement, calculé par rapport au dérivé sodé, est de 80%.

| Analyse $C_{12}Cl_{10}O_2$ | C/o   | Cl/o  | O/o  |
|----------------------------|-------|-------|------|
| Calculé                    | 27,16 | 66,81 | 6,03 |
| Trouvé                     | 27,09 | 66,80 | 6,55 |

## 2) ACTION DE L'ACIDE HYPOCHLOREUX SUR LE PHÉNOL $\alpha$ .-

On prépare l'acide hypochloreux en mélangeant à  $0^{\circ}$  et en quantité stoechiométrique une solution d'acide chlorhydrique 2 N avec la solution d'hypochlorite de calcium de titre connu. On élimine les traces de chlore en ajoutant du carbonate de calcium finement pulvérisé et on détermine la teneur de la solution en acide hypochloreux par iodométrie.

14,88 g (0,03 mol/g) du phénol  $\alpha$  dissous dans 160cm<sup>3</sup> de tétrachlorure de carbone sont refroidis à  $5^{\circ}$ . On verse ensuite cette solution dans une ampoule à décanter contenant 120cm<sup>3</sup> d'acide hypochloreux 0,365 N fraîchement préparé et refroidi à  $0^{\circ}$ . On agite fortement pendant 10 minutes, décante, sèche la solution de tétrachlorure de carbone sur sulfate de sodium anhydre et distille le solvant sous vide. On obtient un résidu qu'on lave avec l'éther de





pétrole et recristallise dans le tétrachlorure de carbone. On recueille 13g de diénone fondant à 170° avec un rendement de 81°/o calculé par rapport au phénol.

### 3) ACTION DE L'HYPOCHLORITE DE BUTYLE TERTIAIRE SUR LE PHÉNOL $\alpha$ .

Dans une solution de 3g d'hypochlorite de butyle tertiaire commercial pur ( $\approx 0,01$  mol/g) dans 20cm<sup>3</sup> de tétrachlorure de carbone anhydre, on ajoute lentement à 20° et en agitant, 2,48 g (0,005 mol/g) du phénol  $\alpha$  finement pulvérisé. Ce dernier se dissout entièrement dans la solution d'hypochlorite. On laisse reposer la solution pendant 6 heures dans un réfrigérateur à 0° ; elle se colore en un jaune de plus en plus intense tandis qu'apparaît un précipité jaune paille. On essore ce précipité (0,30 g) qui est insoluble dans le tétrachlorure de carbone, il fond vers 310°, sa structure n'a pas été déterminée. Le filtrat soumis à une distillation sous vide conduit à un résidu qui précipite à l'éther de pétrole. La fraction insoluble est recristallisée plusieurs fois dans le tétrachlorure de carbone, on isole 1,60 g de diénone fondant à 170°. Le rendement calculé par rapport au phénol est de 60°/o.

### ETUDE DES PROPRIÉTÉS

Cette diénone, cristallisée dans le tétrachlorure de carbone, se présente sous forme de microcristaux jaune paille.

Les analyses, le poids moléculaire, le pouvoir oxydant, le spectre U.V. et le spectre I.R. établissent que cette diénone est bien isomère de la pentachloro-2,3,4,5,6 pentachlorophénoxy-4 cyclohexadiène-2,5 one-I (diénone A) et de la pentachloro-2,3,4,4,5 pentachlorophénoxy-6 cyclohexadiène-2,5 one-I (diénone B).



Son poids moléculaire a été obtenu par cryoscopie dans le benzène :

|               |           |
|---------------|-----------|
| Prise d'essai | 0,4111 g  |
| Benzène       | 16,1070 g |
| $\Delta t$    | 0,270°    |

$$P.M. = \frac{0,4111 \times 5700}{0,270 \times 16,1070} = 540$$

|         |     |
|---------|-----|
| Calculé | 530 |
|---------|-----|

Son pouvoir oxydant est dosé comme pour ses 2 isomères :

|               |                             |
|---------------|-----------------------------|
| Prise d'essai | 0,1132 g                    |
| $Na_2S_2O_3$  | 4,7 cm <sup>3</sup> 0,092 N |

$$\frac{4,7 \times 0,092 \times 35,457 \times 100}{1000 \times 0,1132} = 13,26\%$$

|         |        |
|---------|--------|
| Calculé | 13,36% |
|---------|--------|

Elle est stable à l'action de la chaleur. Après 20 heures de chauffage dans une étuve à 80°, elle ne subit aucune transformation.

Elle est très peu soluble dans l'éther sulfurique, l'éther de pétrole, l'hexane, l'alcool méthylique et l'acide acétique à froid. Par contre, elle est soluble dans le benzène et le tétrachlorure de carbone.

Contrairement à son isomère A : pentachloro-2,3,4,5,6 pentachlorophénoxy-4 cyclohexadiène-2,5 one-I et d'une manière analogue à la plupart des cyclohexadiénones chlorées décrites par Fort (110), cette diénone ne colore pas en rouge l'indigo en



solution benzénique. On observe plutôt un virage de la teinte bleue vers le vert.

## ETUDE DE LA RÉACTIVITÉ

### 1) ACTION DES SOLVANTS.-

Les solvants que nous avons utilisés dans nos réactions n'ont aucune action sur la pentachloro-2,3,5,6,6 pentachlorophénoxy-4 cyclohexadiène-2,4 one-I dans les mêmes conditions que celles de son isomère A.

### 2) ACTION DE L'ACIDE CHROMIQUE.-

Une solution de 1g d'acide chromique dans 10cm<sup>3</sup> d'acide acétique à 80°/o est ajoutée goutte à goutte à une solution de 1g de diénone dans 40cm<sup>3</sup> d'acide acétique chauffée à 80°. Lorsque tout l'acide est ajouté, on laisse refroidir quelque temps et essore le précipité. On obtient finalement 0,65 g de chloranile fondant à 290°.

### 3) ACTION DE LA SOUDE À 10°/o.-

La soude à 10°/o à température ambiante, après une heure d'agitation, n'altère pas la diénone.

### 4) ACTION DU CHLORURE FERRIQUE (ISOMÉRISATION).-

En chauffant 2,65 g (0,005 mol/g) de diénone D en solution tétrachlorocarbonique (30cm<sup>3</sup>) pendant 30 minutes à reflux en présence de 0,30 g de chlorure ferrique pur, nous avons isolé 2,30 g d'un produit qui s'est avéré identique à la pentachloro-2,3,4,4,5





pentachlorophénoxy-6 cyclohexadiène-2,5 one-I ou isomère B, fondant à 178°. Nous n'avons pas trouvé trace de pentachlorophénol ou autres phénols pouvant provenir de la coupure de la molécule de la diénone par le chlorure ferrique comme dans le cas de l'isomérisation de la pentachloro-2,3,4,5,6 pentachlorophénoxy-4 cyclohexadiène-2,5 one-I. Chlore trouvé 66,65°/o (théorie 66,81°/o).

##### 5) ACTION DES IODURES ALCALINS.-

L'action des iodures alcalins sur cette diénone régénère le phénol  $\alpha$  en milieu neutre comme en milieu acide.

###### a) En milieu neutre.-

On introduit dans un mortier 2,65 g (0,005 mol/g) de diénone, 2,07 g (0,0125 mol/g) d'iodure de potassium et par petites fractions 100cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique pur. On triture jusqu'à ce que la diénone soit entièrement transformée en phénate soluble dans le milieu réactionnel, on réduit l'iode libéré par le thiosulfate de sodium (2,5 g environ) dissous dans un minimum d'eau. On filtre la solution et on acidifie le filtrat. Le phénol obtenu est recristallisé dans un mélange de benzène et d'hexane ; on en obtient 2,20 g, c'est le tétrachlore-2,3,5,6 pentachlorophénoxy-4 phénol ou phénol  $\alpha$ , fondant à 212°. Le rendement est de 80°/o calculé par rapport à la diénone.

| Analyse C <sub>12</sub> HCl <sub>9</sub> O <sub>2</sub> | C°/o  | Cl°/o |
|---------------------------------------------------------|-------|-------|
| Calculé                                                 | 29,04 | 64,31 |
| Trouvé                                                  | 29,07 | 64,30 |

###### b) En milieu acétique.-

2,65 g de diénone D sont dissous à chaud dans 100cm<sup>3</sup> d'acide



acétique. On refroidit cette solution à 40° et y ajoute 2,07 g d'iodure de potassium préalablement dissous dans 10cm<sup>3</sup> d'eau. La réaction se fait intanstanément. L'iode libéré est réduit par une solution de thiosulfate de sodium à 30°/o. On filtre la solution puis on la distille sous vide. Le résidu obtenu est recristallisé dans un mélange de benzène et d'hexane. On obtient le phénol  $\alpha$  comme précédemment.

#### 6) ACTION DES AUTRES RÉDUCTEURS.-

Les autres réducteurs ne provoquent aucune scission de la molécule de la diénone mais la transforment aussi en tétrachloro-2, 3,5,6 pentachlorophénoxy-4 phénol.

##### a) Zinc en milieu acétique.-

On dissout 2,65 g de diénone dans 100cm<sup>3</sup> d'acide acétique à chaud vers 60° et y ajoute, en agitant, 3g de zinc en poudre. On filtre le mélange réactionnel et distille le solvant ; le résidu est dissous dans une solution de soude à 10°/o à chaud. Le phénol obtenu par acidification de la solution sodique est recristallisé dans un mélange de benzène et d'hexane. On obtient 1,90 g de phénol  $\alpha$ . Rendement 76°/o

##### b) Anhydride sulfureux en milieu acétonique.

2,65 g de diénone finement pulvérisée sont mis en suspension dans 100cm<sup>3</sup> d'acétone à 90°/o, on y fait barboter un courant d'anhydride sulfureux jusqu'à ce que tout soit passé en solution. L'anhydride sulfureux en excès et le solvant sont éliminés par distillation. La suite des opérations est effectuée exactement comme dans le cas précédent. On obtient 2,10 g de phénol  $\alpha$  fondant à 212°. Rendement 85°/o.



c) Hydrogène en présence de nickel Raney.-

On fait barboter un courant d'hydrogène pendant une heure dans une suspension de 2,65 g de diénone finement pulvérisée et de 2,5 g de nickel Raney dans 120cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique pur. On filtre la solution, lave le nickel par l'alcool méthylique à chaud et distille le solvant. Le résidu est recristallisé dans un mélange de benzène et d'hexane. On obtient 2,20 g de phénol  $\alpha$  avec un rendement de 88<sup>0</sup>/o.

7) ACTION DU DIPHÉNYLMÉTHANE.-

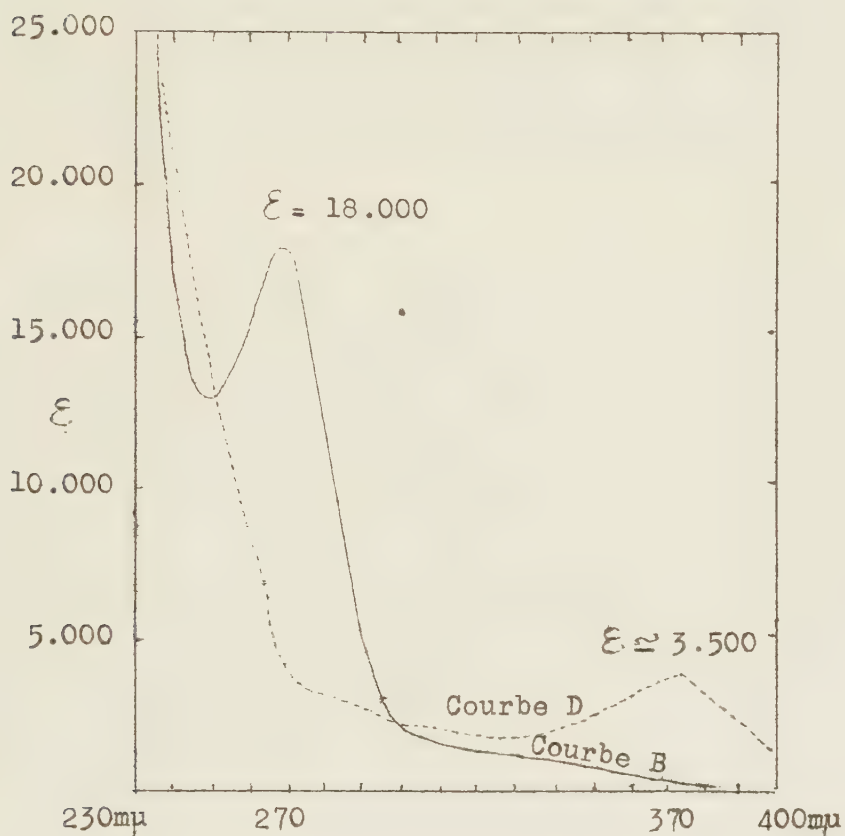
La diénone D ne réagit pas avec le diphénylméthane, on la retrouve inaltérée à la fin de la réaction, alors que son isomère A la pentachloro-2,3,4,5,6 pentachlorophénoxy-4 cyclohexadiène-2, 5 one-I, dans les mêmes conditions, forme le (Diphénylméthoxy-)I pentachloro-2,3,4,5,6 benzène.

2,65 g de diénone et 15g de diphénylméthane sont chauffés à 150<sup>0</sup> pendant 5 minutes. La diénone est entièrement soluble et donne au mélange une coloration jaune. On laisse refroidir et on ajoute 15cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique. On abaisse la température à -5<sup>0</sup>. Lorsque tout est pris en masse, on essore le précipité, le lave à l'alcool méthylique à froid puis à l'éther de pétrole. On récupère 2,30 g de la diénone de départ. Chlore trouvé 66,75<sup>0</sup>/o (théorie 66,81<sup>9</sup>/o)

. . .



# ÉTUDE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE DANS U.V.



En comparant les spectres d'absorption U.V. de la penta-chloro-2,3,4,4,5 pentachlorophénoxy-6 cyclohexadiène-2,5 one-I ou isomère B (courbe B) et de la pentachloro-2,3,5,6,6 pentachloro-phénoxy-4 cyclohexadiène-2,4 one-I ou isomère D (courbe D), on remarquera l'absence d'absorption dans la région de 370 mμ pour le spectre de B alors que le spectre de D possède une bande d'intensité moyenne ( $\epsilon \approx 3.500$ ) qui d'après l'étude spectrophotométrique effectuée par Fort (110) est caractéristique de la structure cyclohexadiène-2,4 one-I, orthoquinonoïde. Donc B a bien une structure paraquinonoïde.





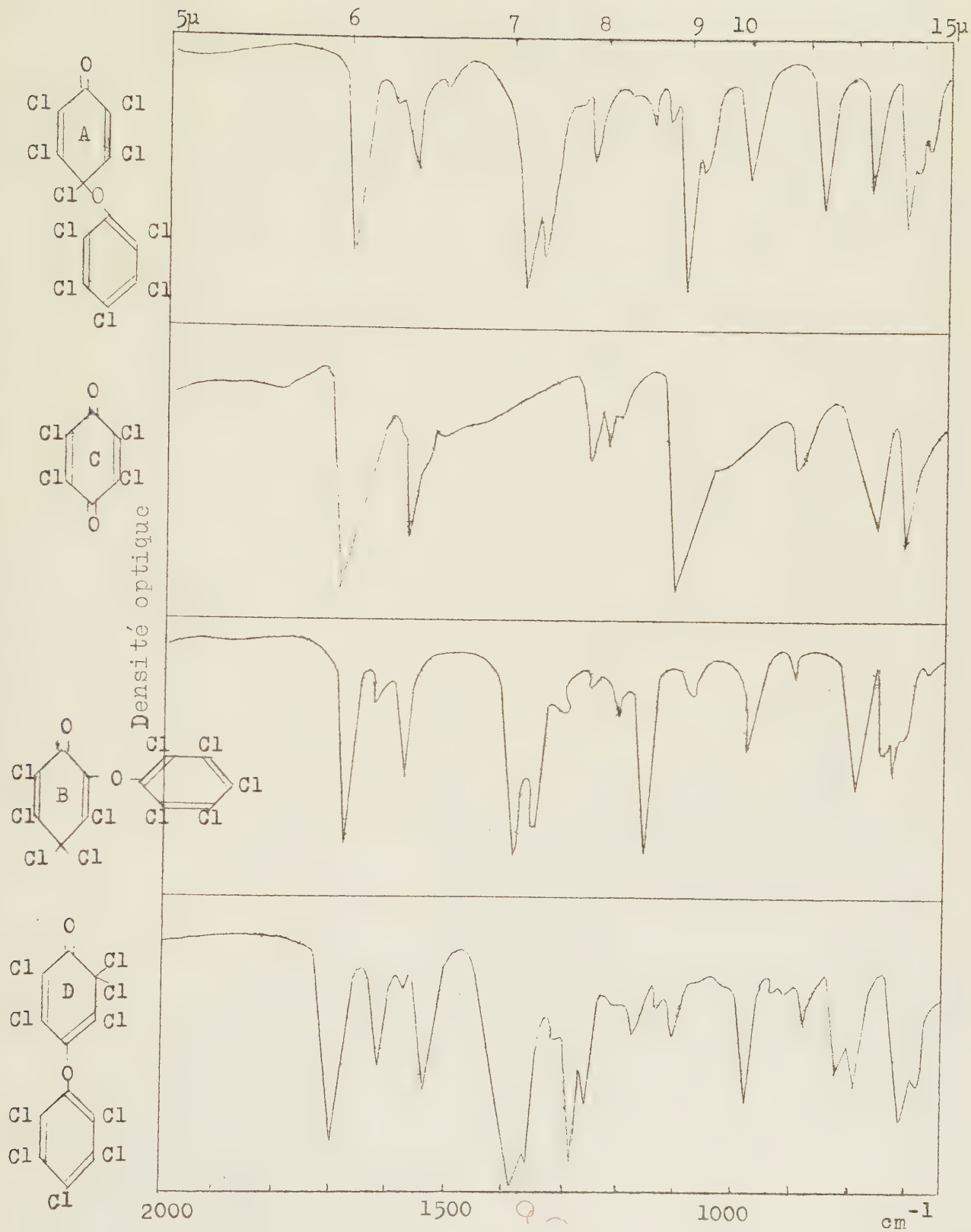
## ÉTUDE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE DANS I.R.

Les spectres infrarouges des trois diénones et des deux phénols qui en dérivent ont été examinés dans la région de 3500 à 650<sup>cm</sup>-1 sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer à double faisceau modèle 21 équipé d'un prisme de sel gemme. Les échantillons ont été examinés à l'état solide selon la technique des pastilles dans le KBr.

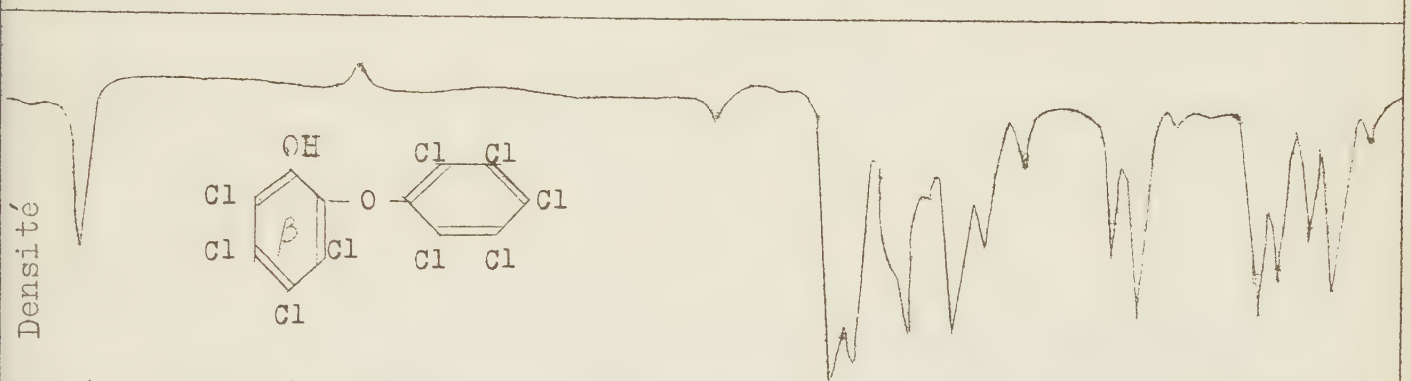
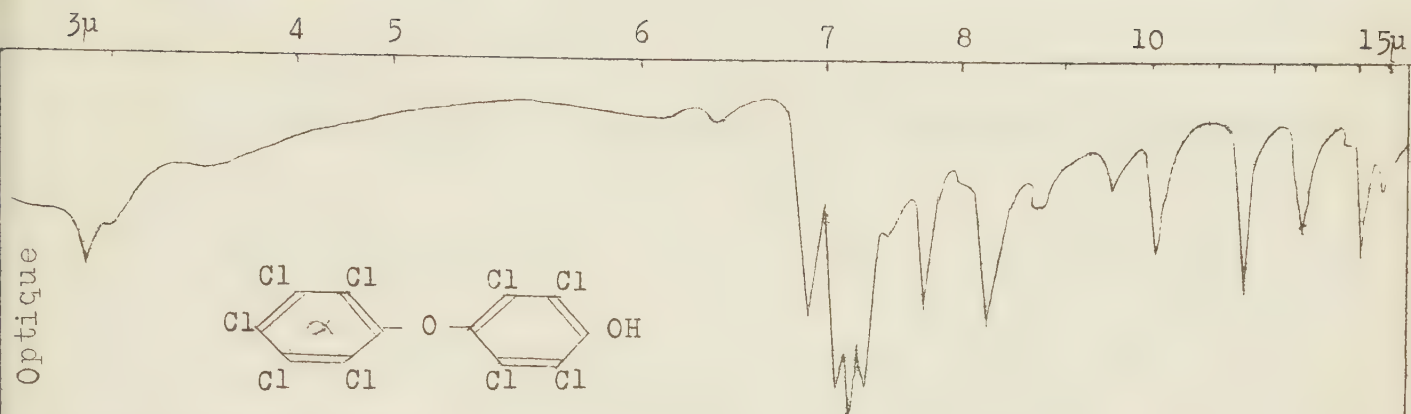
Nous avons adjoint à ces enregistrements les spectres du chloranile et du pentachlorophénol qui permettent certaines comparaisons utiles. On observera notamment les grandes différences existant entre le spectre du chloranile et celui de pentachloro-2,3,4,5,6 pentachlorphénoxy-4 cyclohexadiène-2,5 one-I (isomère A) ; celà infirme les conclusions de Reed (114) quant à l'analogie spectrale de ce dernier produit avec le chloranile, puisque les bandes intenses de la région 1350-1400<sup>cm</sup>-1 et d'autres moins importantes n'ont pas été signalées. On ne peut donc se baser sur la comparaison des spectres infrarouges du chloranile et de la pentachloro-2,3,4,5,6 pentachlorophénoxy-4 cyclohexadiène-2,5 one-I comme l'a fait Reed pour établir la structure de ce produit.

Nous avons complété cette étude par l'examen des spectres infrarouges dans la région comprise entre 5 et 7 $\mu$  caractéristique des cycles hexadiénoniques en utilisant un spectrophotomètre équipé d'un prisme de fluorine donnant une meilleure dispersion dans cette région. Les résultats de ces enregistrements ont permis de confirmer les structures que nous avons attribuées à ces diénones. (sur ce sujet, se reporter à la partie théorique page 14) où se trouvent les figures correspondantes).

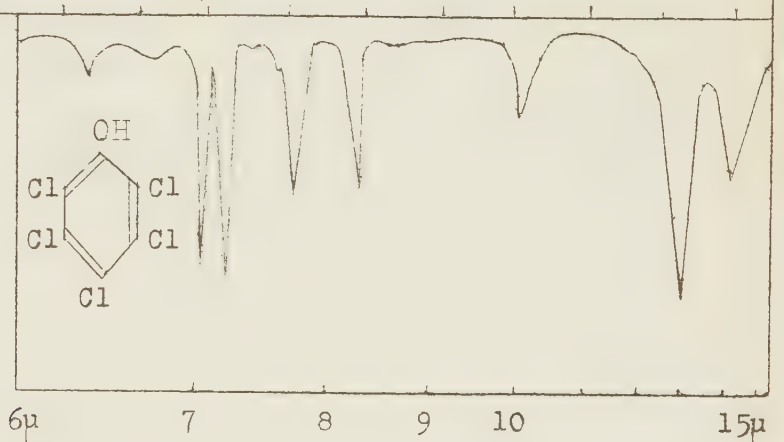








3500  $\text{cm}^{-1}$  2500 1900







# CHAPITRE II

~~~~~

ÉTUDE DE LA STRUCTURE DES DEUX TETRACHLOROPENTACHLOROPHENOXYPHENOLS

I. ESSAIS DE SYNTHÈSE.-

ETUDE DE LA CHLORATION DU P-PHENOXYPHENOL, DE L'O-PHENOXYPHENOL ET DE LEURS DÉRIVÉS

A notre connaissance, la chloration du p-phénoxyphénol et de l'o-phénoxyphénol ainsi que celle de leurs dérivés n'a pas été décrite.

Nous avons constaté que la chloration de l'o- et du p-phénoxyphénol et celle de leurs esters acétiques, conduit à une scission de la molécule avec formation de produits phénoliques et quinoniques plus ou moins chlorés non isolables. Devant ces difficultés, nous avons essayé de chlorer les éthers méthyliques. La chloration du p-méthoxyphénoxyphényle en l'absence de catalyseur s'effectue facilement sans scission de la molécule ni formation des produits quinoniques, mais ne permet pas de dépasser le stade de dérivés pentachlorés (teneur en chlore 45,18⁰%, calculé pour 5 atomes de chlore 47,66⁰%). Pour dépasser ce stade, nous avons été obligé d'introduire un catalyseur et parmi les chlorures métalliques, le chlorure d'antimoine nous a paru le plus propice pour chlorer entièrement les deux cycles. Malheureusement, après de nombreux essais et malgré toutes les précautions que nous avons prises pour éviter la scission de la molécule nous n'avons pu isoler aucun produit défini autre que "l'hexachlorophénol".

Par contre l'o-méthoxyphénoxyphényle est beaucoup plus stable à la chloration. L'action du chlore en présence de pentachlorure d'antimoine permet d'obtenir un mélange de produits fortement chlorés (moyenne de 8 à 9 at. de chlore par molécule), mais qu'il est impossible de séparer. Nous sommes certains qu'il n'y a pas eu scission de la molécule, puisque nous n'avons retrouvé aucune trace "d'hexachlorophénol" dans les produits de la réaction. Il est probable toutefois que la chloration s'est portée également sur le groupement méthoxyle et que par suite les noyaux sont insuffisamment chlorés.

Nous avons pensé pouvoir obtenir de meilleurs résultats en chlorant le benzènesulfonate de l'o-phénoxyphénol en présence de pentachlorure d'antimoine ; mais le taux de chloration ne pouvant dépasser 10 atomes de chlore par molécule ne paraît pas être plus élevé pour le groupe phénoxyphényle. Il est possible cependant que le problème puisse être résolu par cette voie, mais devant la difficulté de séparation et d'isolement des produits chlorés formés dans ces réactions nous avons abandonné provisoirement ces essais de synthèse des tétrachloropentachlorophénoxyphénols.

A) ETUDE DE LA CHLORATION DU P-PHÉNOXYPHÉNOL ET DE SON ÉTHER MÉTHYLIQUE.-

1) Préparation du p-phénoxyphénol.-

Nous avons utilisé la méthode de M. Oesterlin (125) qui consiste à préparer tout d'abord le p-méthoxyphénoxyphényle en condensant le p-bromanisol avec le phénate de potassium en présence de cuivre, puis à déméthyliser l'éther obtenu par le chlorure d'aluminium. Les autres méthodes (126) (127) ne conduisent pas à d'aussi bons rendements.

Afin d'éviter la formation d'isomère dans cette condensation

nous avons préparé le p-bromanisol et contrôlé qu'il est exempt d'isomère ortho par examen du spectre I.R.

a) Préparation du p-bromanisol.-

Le p-bromanisol est préparé selon la technique de Bodroux (136) par action du brome sur l'anisol pur en milieu acétique à froid. Nous avons séparé le p-bromanisol de l'o-bromanisol par distillation fractionnée. Le p-bromanisol obtenu donne bien le même spectre I.R. que celui de référence.

b) Préparation du p-méthoxyphénoxyphényle.-

On dissout 100,8 g (1,80 mol/g) de KOH dans 188g (2 mol/g) de phénol, ajoute 1g de cuivre en poudre, puis, en agitant, 187g (1 mol/g) de p-bromanisol. On chauffe ce mélange à reflux à 200-210° pendant 4 heures. On le verse dans une solution alcaline, extrait à l'éther et sèche la solution étherée sur potasse en pastilles. On distille l'éther et après 2 rectifications on obtient 78g d'un produit pur bouillant à $Eb_{14} = 163-165^{\circ}$ ou $Eb_{754} = 295-296^{\circ}$. Le rendement calculé par rapport au p-bromanisol est de 38%.

c) Préparation du p-phénoxyphénol.-

On chauffe à reflux 4g (0,02 mol/g) de p-méthoxyphénoxyphényle préalablement dissous dans 10cm³ de benzène anhydre et 7g de chlorure d'aluminium fraîchement pulvérisé jusqu'à disparition complète d'acide chlorhydrique. La réaction dure à peu près une heure. On ajoute 30cm³ de benzène et décompose ce mélange réactionnel dans une solution d'acide chlorhydrique à 10% à 5°. La solution benzénique est colorée en brun foncé. On la décante, l'extrait à la soude puis décolore la solution alcaline avec du charbon animal. On précipite enfin par l'acide chlorhydrique. On essore le phénoxyphénol et on le lave avec un minimum d'eau glacée. Une

petite quantité de phénoxyphénol restée dissoute dans la solution aqueuse peut être extraite à l'éther. On purifie le p-phénoxyphénol par cristallisation dans l'alcool méthylique dilué, éventuellement on y ajoute du charbon animal. On obtient de longues aiguilles incolores fondant à 84° . Le rendement calculé par rapport au p-méthoxyphénoxyphényle est de 91% (Poids obtenu 3,4 g). Le p-phénoxyphénol est peu soluble dans l'eau froide mais assez soluble dans l'eau chaude.

Benzoate $F = 97 - 98^{\circ}$

Benzènesulfonate $F = 56^{\circ}$

2) Chloration du p-phénoxyphénol.-

On fait passer pendant 2 heures un courant de chlore dans une solution chauffée à reflux contenant 3,72 g (0,02 mol/g) de p-phénoxyphénol dans 50cm³ de tétrachlorure de carbone anhydre. On laisse refroidir la solution à température ambiante et distille sous vide le chlore en excès et le solvant. On obtient un liquide sirupeux possédant l'odeur caractéristique des phénols monocycliques peu chlorés. Nous avons distillé ensuite ce liquide sous pression ordinaire et nous n'avons obtenu aucun produit défini. Il distille de 174 à 235° sous 754mm.

3) Chloration du p-méthoxyphénoxyphényle.-

a) Sans catalyseur et sans solvant.-

On fait barboter un courant de chlore dans un ballon taré contenant 40g de p-méthoxyphénoxyphényle (0,2 mol/g) chauffé à 100° jusqu'à ce que le poids de chlore absorbé soit constant. La réaction s'effectue environ en une heure et demie. Le poids total de la masse réactionnelle brute est à peu près 70g. On la dissout ensuite dans 200cm³ de tétrachlorure de carbone et lave cette solution à la

soude à 10⁰/o et à l'eau. La solution de tétrachlorure de carbone est séchée sur chlorure de calcium anhydre et distillée sous vide. On obtient un liquide visqueux jaune paille. Nous avons essayé de le cristalliser dans plusieurs solvants mais sans résultat. Nous l'avons soumis alors à une distillation sous pression réduite et nous avons obtenu 2 fractions qui n'ont pas de points d'ébullition bien nets et un important résidu de distillation partiellement carbonisé.

1ère fraction	12g	Eb ₁ = 180-185 ⁰	%
dont la teneur en chlore est de			40,90
Calculé pour 3 at. de chlore			35,03
Calculé pour 4 at. de chlore			41,96
2ème fraction	20g	Eb ₁ = 198-214 ⁰	
dont la teneur en chlore est de			45,38
Calculé pour 5 at. de chlore			47,66

D'après les pourcentages de chlore trouvés, nous voyons que ces 2 fractions sont des mélanges de produits plus ou moins chlorés qu'il n'est pas possible de fractionner.

b) Chloration en présence de pentachlorure d'antimoine.-

Les 2 fractions ci-dessus sont soumises à une chloration plus poussée en présence de pentachlorure d'antimoine. Dans les deux cas nous avons obtenu, à la fin de la réaction, de "l'hexachlorophénol".

La fraction bouillant à 180-185⁰ sous 1mm de Hg (12g),

dissoute dans 100cm³ de tétrachlorure de carbone, additionnée de 20 gouttes de pentachlorure d'antimoine, est soumise à un courant de chlore pendant 6 heures à la température ambiante et 6 heures à 60°. On laisse refroidir la solution, on la lave à l'acide chlorhydrique, à la soude à 5°/o et à l'eau. Cette solution est séchée ensuite sur chlorure de calcium anhydre et le solvant est distillé sous vide. Le résidu obtenu, 4,6 g, recristallisé dans l'éther de pétrole fond à 106° et possède toutes les propriétés de "l'hexachlorophénol". Chlore trouvé 70,87°/o, calculé 70,73°/o.

10g de la fraction bouillant à 198-214° sous 1mm de Hg sont soumis à la chloration comme précédemment. On obtient 3,60 g d'hexachlorophénol.

Nous avons constaté que les solutions chlorhydrique et sodique de lavage contiennent des produits plus ou moins chlorés. Nous devons en conclure que dans cette chloration, il y a scission et destruction partielle de la molécule.

B) ÉTUDE DE LA CHLORATION DE L'O-PHÉNOXYPHÉNOL ET SES DÉRIVÉS.-

1) Préparation de l'o-phénoxyphénol.-

Nous avons utilisé la méthode de Ullmann et Stein (128) qui a l'avantage de conduire plus facilement que les autres méthodes (127) (129) (130) à ce phénol avec des rendements acceptables. Elle consiste à préparer tout d'abord son éther méthylique par condensation du gaiacol avec le bromobenzène en présence de cuivre puis à déméthyliser cet éther par le chlorure d'aluminium.

a) Préparation de l'o-méthoxyphénoxyphényle.-

Dans un ballon d'un litre muni d'un agitateur mécanique et

d'un réfrigérant, on introduit 124g (1 mol/g) de gaiacol, 156g (1 mol/g) de bromobenzène, 56g (1 mol/g) de KOH et 1g de cuivre en poudre. On fait passer un courant d'azote, chauffe progressivement dans un bain d'huile et met l'agitateur en marche. Lorsque la masse devient pâteuse, on augmente la température du bain jusqu'à 220-230° et on maintient le chauffage pendant 8 heures. Le produit brut solidifié est repris à l'éther sulfurique. La solution étherée est lavée à la soude à 10°/o puis séchée sur potasse en pastilles. On distille d'abord l'éther puis l'o-méthoxyphénoxyphényle qui bout à 286° sous 756mm. On obtient 82g de produit avec un rendement de 41°/o, il se présente en petites aiguilles incolores insolubles dans l'eau, solubles dans le benzène, l'éther sulfurique, l'alcool méthylique.

b) Préparation de l'o-phénoxyphénol.-

On chauffe à reflux 4g (0,02 mol/g) de l'o-méthoxyphénoxyphényle dans 15cm³ de benzène et 7g de chlorure d'aluminium fraîchement pulvérisé jusqu'à disparition complète de l'acide chlorhydrique. La réaction dure environ une heure. On ajoute au mélange réactionnel 20cm³ de benzène et on verse le tout sur de l'acide chlorhydrique dilué glacé. On décante ensuite la solution benzénique, on la sèche, la distille et on obtient l'o-phénoxyphénol sous forme d'une masse cristalline grise, qui est ensuite dissoute dans la soude à 10°/o. On filtre la solution et précipite le phénol par addition d'acide chlorhydrique. L'o-phénoxyphénol recristallisé dans l'éther de pétrole se présente sous forme de feuillets incolores fondant à 107°. Le rendement est quantitatif. L'o-phénoxyphénol est insoluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'éther sulfurique, l'alcool méthylique, le benzène. Il peut être entraîné à la vapeur d'eau.

Benzoate $\varphi F = 48^\circ$
Benzènesulfonate $F = \text{env. } 40^\circ$

2) Chloration de l'o-phénoxyphénol.-

Une solution de 50cm³ de tétrachlorure de carbone anhydre contenant 3,72 g (0,02 mol/g) d'o-phénoxyphénol chauffée à reflux est soumise à un courant de chlore pendant 2 heures. On évacue le chlore en excès et le solvant sous vide ; il reste un liquide sirupeux jaune orangé, possédant l'odeur caractéristique des phénols monocycliques peu chlorés. La distillation fractionnée entre 170 et 238° ne nous a pas permis de séparer des produits définis.

3) Chloration de l'o-méthoxyphénoxyphényle.-

a) Sans catalyseur et sans solvant.-

On fait barboter un courant de chlore dans un ballon taré contenant 20g (0,1 mol/g) d'o-méthoxyphénoxyphényle chauffé à 100° jusqu'à ce que le poids de chlore absorbé soit constant. La réaction se fait en une heure et demie. On dissout la masse réactionnelle dans 120cm³ de tétrachlorure de carbone. On lave cette solution avec la soude à 10°/o puis à l'eau. On la sèche et on distille le solvant sous vide ; il reste un liquide visqueux jaune paille. Nous avons essayé de le cristalliser dans divers solvants mais sans résultat. Ce liquide, soumis à une distillation sous vide, donne 14g d'un produit visqueux passant de 217 à 225° sous lmm de Hg. Les analyses montrent qu'il s'agit d'un mélange de produits plus ou moins chlorés qu'il est impossible de séparer.

	°/o
Teneur en chlore trouvé	49,55
Calculé pour 5 at. de chlore	47,66
Calculé pour 6 at. de chlore	52,27

b) En solution tétrachlorocarbonique et sans catalyseur.-

On dissout 20g d'o-méthoxyphénoxyphényle dans 120cm³ de tétrachlorure de carbone anhydre, on chauffe la solution à 60° et on y fait barboter un courant de chlore pendant 5 heures. On refroidit la solution, on la lave avec une solution de soude à 10°/o et on distille le solvant sous vide. On obtient encore un liquide visqueux distillant de 217 à 225° sous 1mm de Hg.

Teneur en chlore trouvé

49,25°/o

c) Chloration de l'o-méthoxyphénoxyphényle partiellement chloré en présence de pentachlorure d'antimoine.-

Nous avons soumis à cette chloration les deux mélanges ci-dessus titrant environ 49°/o de chlore et nous avons pu atteindre ainsi des produits bruts à 61°/o de chlore.

On fait barboter un courant de chlore dans une solution contenant 14g de l'o-méthoxyphénoxyphényle partiellement chloré ($Eb_1 = 215-225^\circ$) dans 100cm³ de tétrachlorure de carbone, en présence de 20 gouttes de pentachlorure d'antimoine, pendant 4 heures à la température ambiante et 6 heures à 60°. Lorsque le mélange est refroidi, on le lave à l'acide chlorhydrique à 10°/o, puis à la soude à 10°/o et enfin à l'eau. On sèche la solution, distille le solvant et on obtient 16,5 g de liquide très visqueux brunâtre dont la teneur en chlore est de 61,6°/o. Calculé pour 9 at. de chlore : 62,55°/o.

Nous avons fait plusieurs essais de cristallisation qui n'ont abouti à aucun résultat. Ce produit étant encore insuffisamment chloré a été soumis à une nouvelle chloration en solution dans le tétrachlorure de carbone en présence de pentachlorure d'antimoine. Après 15 heures de chloration nous avons isolé encore le

même mélange titrant 61,60^o/o de chlore. La chloration ne peut donc pas être poursuivie plus complètement par cette voie.

4) Chloration du benzènesulfonate de l'o-phénoxyphénol.-

La chloration du benzènesulfonate de l'o-phénoxyphénol est effectuée en présence de pentachlorure d'antimoine jusqu'à obtention des produits ultimes sans séparation des produits intermédiaires.

a) Préparation du benzènesulfonate de l'o-phénoxyphénol.-

On travaille selon la technique de Schotten Baumann. A partir de 5,52 g (0,03 mol/g) de l'o-phénoxyphénol, nous avons obtenu 7,60 g de benzènesulfonate fondant environ à 40^o avec un rendement de 77^o/o.

b) Chloration du benzènesulfonate.-

On fait barboter un courant de chlore dans une solution de 6,52 g de benzènesulfonate de l'o-phénoxyphénol dans 100cm³ de tétrachlorure de carbone, chauffée pendant 8 heures à reflux. On y ajoute ensuite 20 gouttes de pentachlorure d'antimoine et on poursuit la chloration pendant 20 heures à reflux. On refroidit la solution, on la lave avec l'acide chlorhydrique à 10^o/o, puis avec la soude à 10^o/o et enfin à l'eau. La solution tétrachlorocarbonique est séchée et distillée sous vide. On obtient une masse qui fond à 50^o. Après plusieurs essais de cristallisation dans divers solvants nous n'avons pu séparer aucun produit défini. La teneur en chlore du mélange est de 51,80^o/o (calculé pour 10 at. de chlore 52,5^o/o).

Nous l'avons soumis à une nouvelle chloration pendant 10 heures à reflux du tétrachlorure de carbone en présence de

pentachlorure d'antimoine et avons retrouvé encore le même produit titrant 51,95⁰/o de chlore.

C) ETUDE DE LA CONDENSATION DU P-BROMANISOL AVEC LE PENTACHLOROPHÉNATE DE POTASSIUM.-

N'ayant pu chlorer complètement les phénoxyphénols et leurs dérivés nous avons étudié la possibilité de condenser du p-bromanisol avec le pentachlorophénate de potassium en nous inspirant des méthodes de préparation des méthoxyphénoxyphényles, en vue de préparer du pentachlorophénoxyanisol possédant déjà 5 atomes de chlore dans la molécule. Il ne resterait plus à fixer que quatre atomes de chlore au lieu de neuf sur les deux noyaux. Nous avons effectué trois essais : en présence de cuivre fraîchement préparé, en augmentant la température et la durée de la condensation, en variant la proportion du p-bromanisol, mais ces divers essais sont restés sans résultat.

On chauffe, en agitant et sous atmosphère d'azote, à 240-250⁰ un mélange de : 10,08 g (0,18 mol/g) de KOH, 53,2 g (0,2 mol/g) de pentachlorophénol, 37,4 g (0,2 mol/g) de p-bromanisol et 0,50 g de cuivre en poudre, pendant 10 heures. Le mélange obtenu est versé dans une solution alcaline, il est extrait à l'éther et séché sur la potasse en pastilles. En distillant la solution étherée on récupère 35g de p-bromanisol initial. Dans la solution alcaline on retrouve par acidification 52,5 g de pentachlorophénol.

II. ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ DES DEUX TÉTRACHLOROPENTACHLOROPHÉNOXY-PHÉNOLS.

N'ayant pu réaliser la synthèse de ces deux phénols par les moyens que nous venons de signaler, nous avons dû, pour établir leur structure, étudier des réactions permettant de les transformer en produits connus pour les distinguer :

- essais de scission en restes monocycliques.

- essais de déshalogénéation pour retrouver les phénoxyphénols connus.

- essais de cyclisation qui devrait permettre d'établir la présence chez l'un de ces deux phénols isomères d'un groupement $-OC_6Cl_5$ situé en ortho de l'hydroxyle phénolique. L'examen au moyen des modèles moléculaires a montré qu'une cyclisation de la molécule est impossible dans le cas de l'isomère para.

- essais d'oxydation en produits quinoniques différents.

A) ESSAIS DE SCISSION.

1) Na en milieu de pyridine.

Divers moyens sont utilisés pour scinder les diaryléthers :

- les métaux alcalins : alliage KNa (131), Na(132), K et amidure de K dans NH_3 liquide.

- les organométalliques tels que les halogénures d'alcoyl-magnésium (133), des alkyl-sodium (134) et des phényl-lithium.

- les métaux alcalins en présence de pyridine (135).

La coupure des éthers par les métaux alcalins nécessite des concentrations et des températures élevées qui facilitent les condensations. A trop basse température, au contraire, (cas des solutions dans NH_3 liquide) la réaction peut être empêchée. L'utilisation des organométalliques fournit des produits secondaires par suite de la substitution d'un atome de métal à un hydrogène. Par contre, si l'on emploie des métaux alcalins en présence de pyridine on n'obtient ni transposition, ni produits intermédiaires, car le métal partiellement en suspension, partiellement en solution dans la pyridine à laquelle il est combiné n'est jamais à l'état libre à une concentration élevée et on peut opérer à 115° . Le Na lié par chélation dans les composés "Alcali-pyridine" ne peut provoquer de réaction d'échange avec des hydrogènes mobiles. Toutefois il peut donner des composés d'addition comme ceux formés avec des métaux alcalins sur des éthers. Cette dernière méthode a été utilisée pour scinder l'o-phénoxyphénol et on a obtenu de bons rendements en pyrocatechine et en phénol. En l'appliquant à nos tétrachloropentachlorophénoxyphénols, nous espérons obtenir du pentachlorophénol et, respectivement de la tétrachlorohydroquinone et de la tétrachloropyrocatechine.

En fait, les phénols α et β sont détruits par suite de l'action du métal sur les atomes de chlore.

Dans un flacon rodé à 2 tubulures muni d'un réfrigérant surmonté d'une garde à chlorure de calcium, on chauffe à 200° pendant 6 heures 4,96 g de phénol α dissous dans 20 g de pyridine anhydre additionnée de 2,5 g de Na métallique. On opère sous atmosphère azote. Quand la réaction est terminée, on ajoute d'abord de la pyridine, ensuite un mélange de pyridine et d'eau 1 : 1 et enfin de l'eau pure jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de Na métallique. On

acidifie cette solution par l'acide chlorhydrique, puis on essore le précipité. Le filtrat est extrait à l'éther. La solution étherée évaporée ne contient aucun produit. Le précipité obtenu par acidification est traité à la soude à 10⁰/o. Nous avons constaté qu'il est insoluble dans la soude à froid et à chaud ainsi que dans les solvants usuels. Il est infusible. Le phénol α est donc complètement détruit par le Na en milieu de pyridine. Le résultat est le même avec le phénol β .

2) Action des acides minéraux.-

a) Acide sulfurique à 80⁰/o.-

On introduit dans un tube scellé 4,96 g de phénol α et 50cm³ d'acide sulfurique à 80⁰/o ; on chauffe à 150⁰ pendant 3 heures, laisse refroidir, brise la pointe du tube et verse le tout sur de la glace. On essore le précipité, le lave à l'eau et le sèche. Recristallisé dans un mélange de benzène et d'hexane, il fond à 212⁰. Ce n'est autre que le produit de départ inaltéré. Poids de phénol α récupéré 4,4 g.

b) Acide chlorhydrique à 22⁰ Bé.-

On utilise la technique ci-dessus. Les quantités de réactifs mises en jeu sont les suivantes : 4,96 g de phénol α et 40cm³ d'acide chlorhydrique à 22⁰ Bé. On chauffe le tube à 150⁰ pendant 3 heures. La masse réactionnelle est versée ensuite dans l'eau. Après les divers traitements déjà décrits, on retrouve 4,45 g de phénol de départ.

c) Acide bromhydrique à 48⁰ Bé.-

La technique est la même que celle indiquée ci-dessus. Les quantités de réactifs sont les suivantes : 4,96 g de phénol α et

20cm³ d'acide bromhydrique à 48° Bé (48°/o). Le tube est chauffé à 160° pendant 5 heures. La suite des opérations se fait comme précédemment. On retrouve 4,4 g de phénol de départ.

d) Acide iodhydrique à 60° Bé.-

La technique est toujours la même. On introduit dans le tube 4,96 g de phénol α et 20cm³ d'acide iodhydrique à 60° Bé et chauffe le tube à 160° pendant 5 heures. La suite des opérations s'effectue comme précédemment. On récupère 4,45 g de phénol de départ.

Nous avons fait réagir les mêmes réactifs et dans les conditions décrites ci-dessus sur le phénol β , mais nous n'avons obtenu aucun résultat.

B) ESSAIS DE DESHALOGENATION DES DEUX TETRACHLOROPENTACHLOROPHENOXYPHENOLS.-

Une publication de H. Kammerer, Leopold Horner et H. Beck (137) ayant montré la possibilité de déshalogéner les composés mono et dihalogénés : monochlorobenzène en benzène, chlorophénol en phénol, o-chloranisol en anisol, p-bromaniline en aniline etc ... par hydrogénation en présence de nickel Raney et avec des quantités d'alcali équivalentes (138) (139), nous avons pensé qu'en l'appliquant à nos deux tétrachloropentachlorophénoxyphénols nous retrouverions les phénoxyphénols connus. Mais les essais furent vains. L'un des phénols reste inaltéré lorsqu'on opère dans les conditions indiquées par les auteurs. Si on emploie par contre un fort excès d'alcali et si on laisse barboter l'hydrogène très longtemps, on observe une déshalogénation qui n'est toutefois que partielle.

1er essai.- On dissout 4,96 g (0,01 mol/g) de phénol α dans 90cm³ de méthylate de sodium N (calculé pour enlever 9 atomes de chlore), on ajoute 18g de nickel Raney dans 60cm³ de méthanol et on fait barboter un courant d'hydrogène, en agitant, pendant 10 heures. On filtre la suspension et on lave plusieurs fois le résidu à l'alcool méthylique. On constate qu'il ne contient aucune trace d'halogénure alcaline. Le filtrat est acidifié et le solvant est distillé sous vide. Le résidu est recristallisé dans un mélange de benzène et d'hexane. On récupère 4,70 g de phénol de départ fondant à 212°.

2ème essai.- Dans cet essai pour le même poids de phénol α nous avons mis 90cm³ de méthylate de sodium 2 N au lieu de N et porter le temps de barbotage d'hydrogène à 20 heures, la quantité de nickel a été doublée. Lorsque la réaction est terminée, on filtre la suspension, lave le résidu avec l'alcool méthylique. Le filtrat est acidifié ; on distille le solvant sous vide et recueille 1,60 g d'un liquide sirupeux. Après plusieurs cristallisations dans divers solvants on obtient finalement 0,30 g d'un produit fondant à 75°. D'après les analyses obtenus ci-dessous il apparaît que ce produit est un mélange de phénol de départ et de produits plus ou moins déchlorés.

		Cl°/o
Analyse C ₁₂ H ₃ Cl ₇ O ₂	calculé	58,08
Analyse C ₁₂ H ₄ Cl ₆ O ₂	calculé	54,14
	trouvé	57,35

Dans cette opération, on constate que le résidu contient du chlore sous forme de chlorure de sodium.

3ème essai..- Les concentrations sont les mêmes que dans le deuxième cas, mais cette fois-ci on opère sur le phénol β et la durée de la réaction est portée à 30 heures. Après les divers traitements ci-dessus, on obtient 1,50 g d'un liquide sirupeux que l'on recristallise dans l'éther de pétrole. On arrive ainsi à obtenir 0,60 g d'un produit incolore fondant à 89° . Le pourcentage de chlore nous indique que ce composé est encore un mélange de phénols partiellement déchlorés. (Chlore trouvé $55,33^{\circ}/o$)

C) CYCLISATION DES PHENOLS α ET β .-

Pour confirmer que l'un des deux phénols isomères possède le groupement C_6Cl_5O- en position ortho du groupe hydroxyle, nous avons fait des essais de cyclisation par élimination d'acide chlorhydrique. L'action du chlorure d'aluminium ne nous ayant conduit à aucun résultat intéressant. Nous avons utilisé ensuite la quinoléine qui nous a permis d'obtenir à partir du tétrachloro-2,3,4,5 pentachlorophénoxy-6 phénol, un produit bien défini fondant à 325° et répondant à la formule brute $(C_6Cl_4O)_2$. Nous avons pu réaliser la synthèse de ce composé par chloration de la dichloro-2,6 dibenzodioxine, il s'agit donc bien de l'octochloro-dibenzodioxine. Le même traitement appliqué au tétrachloro-2,3,5,6 pentachlorophénoxy-4 phénol ne conduit à aucun produit défini.

Pour établir que l'octochlorodibenzodioxine est bien le résultat d'une cyclisation et non d'une scission intermédiaire du phénol β en pentachlorophénol suivie d'une condensation de ce dernier sur lui-même, nous avons chauffé le pentachlorophénol avec de la quinoléine dans les mêmes conditions et nous avons contrôlé qu'il ne se forme pas d'octochlorodibenzodioxine.

1) Cyclisation du tétrachloro-2,3,4,5 pentachlorophénoxy-6 phénol.

On dissout 2,48 g de ce phénol à froid dans $25cm^3$ de

quinoléine pure et chauffe à 220-230° pendant 3 heures. Lorsque la réaction est terminée, on refroidit rapidement ce mélange. Après une dizaine de minutes il apparaît de fines et longues aiguilles incolores que l'on essore, on les lave avec l'acide chlorhydrique à 20°/o et à l'eau. On sèche le produit, on le recristallise dans le nitrobenzène et obtient 2g de feuillets incolores et brillants fondant à 325°. Le rendement calculé par rapport au phénol f est de 87°/o.

Ce produit est très peu soluble dans l'éther de pétrole, le tétrachlorure de carbone, le benzène, le toluène, le tétrahydrofurane.

On peut le cristalliser dans l'un des solvants suivants : nitrobenzène, chlorobenzène, perchloréthylène.

	C°/o	Cl°/o	O°/o
Calculé pour $C_{12}Cl_8O_2$	31,35	61,69	6,96
Trouvé	31,42	61,65	7,10

La difficulté pour établir le poids moléculaire de ce composé dans le fait qu'il est peu soluble à froid dans les solvants usuels et peu volatil, ce qui exclut les techniques par cryoscopie et par mesure de densité de vapeur. Nous avons pu établir grâce à la méthode d'ébullioscopie différentielle de Swietoslawski, le poids moléculaire de ce composé par ébullition dans le bromobenzène.

Trouvé	460
Calculé	459

Cette détermination a été faite au laboratoire de M. le Professeur Willemart à l'E.N.S.C.P. grâce aux conseils de M.M. Cadiot et Marin que nous remercions vivement ici.

2) Essai de cyclisation du tétrachloro-2,3,5,6 pentachloro-phénoxy-4 phénol.-

On chauffe 2,48 g de ce phénol dans 25cm³ de quinoléine, dans les mêmes conditions que précédemment. On constate que le phénol ne se dissout pas complètement à froid, mais il est soluble vers 50°. Il ne se forme aucun précipité même après 12 heures de chauffage. On verse le mélange dans une solution d'acide chlorhydrique à 20°/o. Le précipité formé est essoré, lavé à l'eau et dissous dans une solution de soude à 10°/o à chaud. Il est entièrement soluble ; on précipite le phénol par acidification. Après l'avoir recristallisé dans un mélange de benzène et d'hexane on constate qu'il s'agit du phénol de départ inaltéré. Chlore trouvé 64,35°/o (théorie 64,31°/o).

3) Essai de condensation du pentachlorophénol.-

Comme dans les 2 cas précédents, on chauffe 2,66 g de pentachlorophénol (0,01 mol/g) dans 25cm³ de quinoléine pendant 3 heures à 220-230°. Le pentachlorophénol est encore moins soluble à froid que le phénol mais il passe en solution vers 60°. Après les divers traitements mentionnés précédemment, on recueille 2,60 g de pentachlorophénol qui n'a pas réagi.

4) Synthèse de l'octochlorodibenzodioxine.-

L'octochlorodibenzodioxine est obtenu par chloration du dichloro-2,6 dibenzodioxine préparé lui-même par condensation du dérivé sodé du dichloro-2,4 phénol en présence de Cu (121) (122).

a) Préparation du dichloro-2,6 dibenzodioxine.-

On chauffe à 200-210° pendant 3 heures, 3,70 g (0,02 mol/g)

du dérivé sodé du dichloro-2,4 phénol avec 0,30 g de cuivre en poudre. On traite ensuite la masse réactionnelle par une solution de soude à 10⁰/o, on filtre l'insoluble, on le lave à l'eau et le sèche à l'étuve à 100⁰. Ce produit est soumis à une extraction par l'éther de pétrole bouillant, la fraction soluble à chaud est isolée et recristallisée plusieurs fois dans le même solvant. On obtient ainsi 0,90 g de dichloro-2,6 dibenzodioxine fondant à 207⁰. Le rendement calculé par rapport au dérivé sodé est de 35⁰/o.

b) Chloration du dichloro-2,6 dibenzodioxine.-

On fait barboter pendant une heure un courant de chlore dans une solution de 0,50 g de dichloro-2,6 dibenzodioxine dans 10cm³ de perchloréthylène chauffé à 120⁰. On ajoute ensuite 5 gouttes de pentachlorure d'antimoine et on poursuit la chloration pendant 4 heures à la même température. Après addition du catalyseur, la solution vert foncé vire au jaune après 2 heures de chloration. On laisse refroidir la masse réactionnelle et on essore le précipité formé. Il est ensuite recristallisé plusieurs fois dans le nitrobenzène. On recueille 0,60 g de feuillets incolores et brillants fondant à 325⁰. Ce produit a toutes les propriétés de celui obtenu par cyclisation du tétrachloro-2,3,4,5 pentachlorophénoxy-6 phénol. Chlore trouvé 61,59⁰/o (théorie 61,69⁰/o).

D. OXYDATION DES PHENOLS α ET β .-

L'étude comparée des deux phénols α et β vis-à-vis d'agents oxydants nous a montré que, par oxydation chromique en milieu acétique à 80⁰, le tétrachloro-2,3,5,6 pentachlorophénoxy-4 phénol conduit presque uniquement au chloranile, alors que le tétrachloro-2,3,4,5 pentachlorophénoxy-6 phénol conduit à un dérivé du chloranile : la trichloro-2,3,5 pentachlorophénoxy-6 p-quinone dont la synthèse a été faite par ailleurs par chauffage du pentachlorophénol

avec un gros excès de chloranile, pendant 2 à 3 heures vers 270° .

1) Action de l'acide chromique à 80° sur le tétrachloro-2,3,5,6 pentachlorophénoxy-1 phénol.-

2g (0,02 mol/g) d'anhydride chromique dissous à chaud dans 3cm^3 d'eau et 20cm^3 d'acide acétique sont ajoutés goutte à goutte, en agitant, à une solution de 120cm^3 d'acide acétique contenant 4,96 g (0,01 mol/g) de phénol α , chauffée à 80° . On maintient cette température pendant 10 minutes puis on distille sous vide les $2/3$ de solvant et on laisse cristalliser le produit dans un réfrigérateur à 10° . On essore le précipité que l'on recristallise dans l'acide acétique. On obtient finalement 3,70 g de petites plaques jaunes fondant à 290° qui ne sont autres que du chloranile. Le rendement calculé par rapport au phénol α est d'environ 75%. Chlore trouvé 57,35% (théorie 57,68%).

2) Action de l'acide chromique à 80° sur le tétrachloro-2,3,4,5 pentachlorophénoxy-6 phénol. (Obtention de la trichloro-2,3,5 pentachlorophénoxy-6 p-quinone).-

On dissout 4,96 g (0,01 mol/g) de phénol β dans 120cm^3 d'acide acétique à 80° . On ajoute, en agitant fortement pour éviter la formation d'un produit secondaire 2g (0,02 mol/g) d'anhydride chromique dissous dans 3cm^3 d'eau et 20cm^3 d'acide acétique à 80° . On continue à agiter pendant 10 minutes à la même température. On refroidit le mélange réactionnel à 20° et essore le précipité qui est une nouvelle cyclohexadiénone fondant à 164° . Le filtrat est additionné d'eau jusqu'à la fin de la précipitation. On essore le précipité, on le lave à l'eau, le sèche et le recristallise plusieurs fois dans l'acide acétique. On obtient 1,80 g de cristaux jaune orangé fondant à $171-172^{\circ}$; il s'agit de la trichloro-2,3,5 pentachlorophénoxy-6 p-quinone. Le rendement calculé par rapport au phénol est de 37%.

Analyse $C_{12}Cl_8O_3$	C°/o	Cl°/o	O°/o
Calculé	30,30	59,62	10,08
Trouvé	30,12	59,46	10,52

ESSAIS D'IDENTIFICATION.-

a) Réduction de la quinone.-

On réduit la quinone ci-dessous selon la méthode de Hunter et Minerva (140) pour obtenir l'hydroquinone correspondante et l'identifier.

On dissout 2,375 g (0,005 mol/g) de quinone dans 100cm³ d'acétone à laquelle on ajoute de l'eau jusqu'à formation d'un léger précipité, on fait barboter un courant d'anhydride sulfureux. Le précipité disparaît et la réduction est complète quand un petit prélèvement ne précipite plus par l'eau. La solution légèrement jaune devient incolore. On élimine l'anhydride sulfureux en excès, par barbotage d'un courant d'air dans la solution, et l'acétone par distillation. On obtient un précipité incolore que l'on essore, on le lave à l'eau et le recristallise dans le chloroforme. La trichloro-2,3,5 pentachlorophénoxy-6 hydroquinone fond à 235°. Le rendement calculé par rapport à la quinone est de 83°/o. Poids obtenu 2g.

Analyse $C_{12}H_2Cl_8O_3$	C°/o	Cl°/o
Calculé	30,16	59,37
Trouvé	30,10	59,60

b) Réoxydation du trichloro-2,3,5 pentachlorophénoxy-6 hydroquinone.-

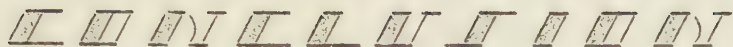
On ajoute, à 20° et en agitant, 1g d'acide chromique dissous dans 3cm³ d'eau et 7cm³ d'acide acétique à une solution de 40cm³ d'acide acétique contenant 1g de l'hydroquinone ci-dessus. L'oxydation est instantanée. On précipite ensuite la quinone par addition d'eau. Elle est essorée, lavée à l'eau, séchée et recristallisée dans l'acide acétique. Elle fond à 172°. Chlore trouvé 59,67% (théorie 59,62%).

c) Préparation du trichloro-2,3,5 pentachlorophénoxy-6 p-quinone.-

On chauffe 50g de chloranile et 20g de pentachlorophénol pendant 3 heures vers 260°. La masse réactionnelle est extraite par 300cm³ de tétrachlorure de carbone pour séparer le chloranile insoluble qui n'a pas réagi. La solution tétrachlorocarbonique contient de la quinone qui est séparée à l'état pur après de nombreux fractionnements (éther de pétrole, méthanol, cristallisation dans l'acétone, l'acide acétique etc ...).

Le spectre I.R. de cette quinone est identique à celui du produit obtenu précédemment par oxydation du phénol *f*.





~~~~~

Contrairement à l'oxydation brutale, qui transforme habituellement le pentachlorophénol en chloranile et autres produits résultant de la destruction du cycle, l'oxydation ménagée conduit à la pentachloro-2,3,4,5,6 pentachlorophénoxy-4 cyclohexadiène-2,5 one-I (diénone A).

Cette diénone A qui peut être transformée quantitativement en chloranile (C) par oxydation ultérieure, constitue un terme intermédiaire dans l'oxydation du pentachlorophénol en chloranile. La détermination de sa structure a nécessité une étude approfondie.

Les réducteurs usuels la réduisent en pentachlorophénol, tandis que les iodures alcalins en milieu neutre la transforment en tétrachloro-2,3,5,6 pentachlorophénoxy-4 phénol ( $\alpha$ ) encore inconnu. En appliquant à ce phénol les réactions conduisant aux "pseudohypochlorites d'aryle" nous avons obtenu un nouvel isomère la pentachloro-2,3,5,6,6 pentachlorophénoxy-4 cyclohexadiène-2,4 one-I (diénone D).

Les 2 isomères A et D ont pu être isomérisés, par chauffage avec du chlorure ferrique, en pentachloro-2,3,4,4,5 pentachlorophénoxy-6 cyclohexadiène-2,5 one-I (diénone B), diénone plus stable que les précédentes. L'action des réducteurs la transforme quantitativement en tétrachloro-2,3,4,5 pentachlorophénoxy-6 phénol ( $\beta$ ) encore inconnu. Ce phénol a été oxydé par l'acide chromique en trichloro-2,3,5 pentachlorophénoxy-6 p-quinone (I) dont la synthèse a été réalisée à partir du chloranile et du pentachlorophénol. Le chauffage du tétrachloro-2,3,4,5 pentachlorophénoxy-6

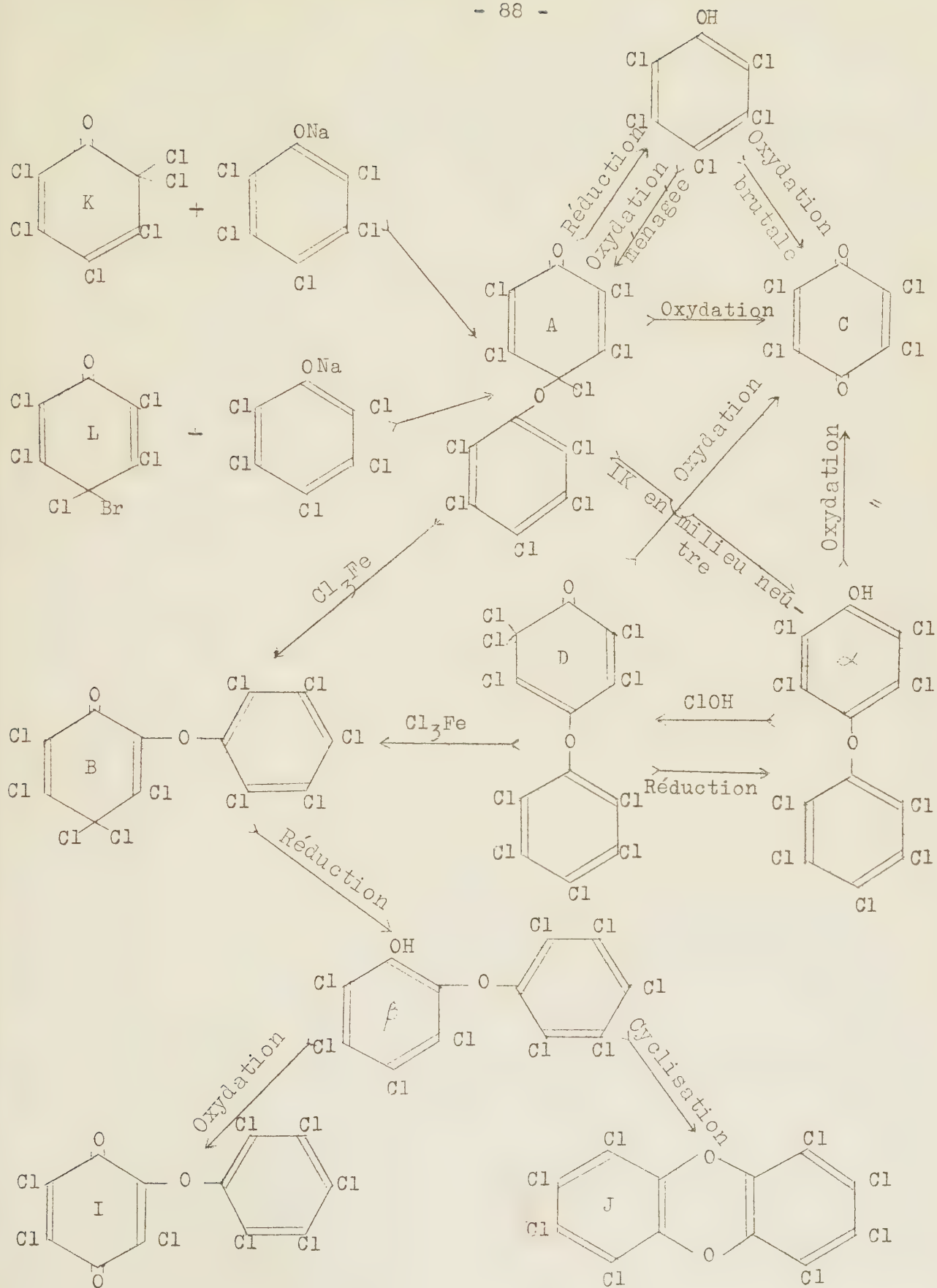


phénol (  $\beta$  ) dans la quinoléine à  $220^{\circ}$  conduit à l'octochlorodibenzodioxine (J) que nous avons pu synthétiser d'autre part en chlorant la dichloro-2,6 dibenzodioxine dans le perchloréthylène à  $120^{\circ}$ .

Cette étude a permis d'établir la constitution des trois isomères (A) (B) (D) pentachloropentachlorophénoxy cyclohexadiénones et des deux tétrachloropentachlorophénoxyphénols (  $\alpha$  ) (  $\beta$  ) qui en dérivent. Les relations entre ces divers composés sont résumés par le schéma dans la page suivante :









U) U) U) U) U) U) U) U) U) U) U) U)

~~~~~

- (1) - Gibbs, Chem. Zbl., 1909 I, 1092 ; 11,597
- (2) - Richardson, J. Soc. Chem. Ind., 12,415
- (3) - Gibbs, Chem. News ; 100, 68,81,84
- (4) - Barral, Bull. Soc. Chim., 1902, "3"27, 273-276
- (5) - Martinon, Bull. Soc. Chim., 1918 "2"43, 156
- (6) - Bamberger, Czerkis, J. Prakt. Chem. "2" 68,480
- (7) - Wichelhaus, Ber. 5,248
- (8) - Merts et Weitz, Ber., 5,460
- (9) - Etard, Bull. Soc. Chim., 1903, "2" 28,276
- (10) - Graebe, Ber., 7,397
- (11) - Barth, Liebigs Annalen der Chemie, 156,93
- (12) - Bath, Schreder, Ber. 12,417
- (13) - Graebe, Kraft, Ber. 39,801
- (14) - Henriques, Ber., 39,801
- (15) - Dianin, J. der Russischen Physikalish Chemischen
Gesellschaft, 23,508
- (16) - Dobner, Ber., 24,1755
- (17) - Morgan, Micklethwait, J. Soc. Chem. Ind., 21,1374
- (18) - Garbowki, Ber., 36,1216
- (19) - Siegfried, J. Prakt. Chem., "2" 31,542
- (20) - Tanatar, Ber., 36,1895 Q

- (21) - Boswell, Dickson, J. amer. chem. Soc., 1918, 40,1786
- (22) - Fichter, Brunner, Bull. Soc. Chim., 1894, "4" 19,285
- (23) - Fichter, Stocker, Ber. 47,2011-2015
- (24) - Hendersen, Boyd., J. Chem. Soc. 97,1660-1666
- (25) - Hetper, Fr. Z. Anal. Chem. 50,361
- (26) - Hinselwood, J. Chem. Soc. 115,1187
- (27) - Boswell, Canad. Chem. Met. 10,139
- (28) - Kohle : Furth, Kaunitz, Monatsh. Chem. 55/54,139
- (29) - Eller, Koch, Ber. 53,1474
- (30) - Fosse, Laude, C.R. Acad. Sci., 172,686
- (31) - Fosse, Hieulle, C.R. Acad. Sci., 174,41
- (32) - Conat, Pratt, J. amer. chm. Soc. 48,3229, 3232
- (33) - Bamberger, Ber., 36,2028-2041
- (34) - Zincke, Ann. Chem., 328, 280-293
- (35) - Fichter, Adler, Helv. Chim. Acta, 9,279
- (36) - Hunter, Morse, J. amer. chem. Soc., 1926, 48,1619
- (37) - Boeseken et Engelberts, Proc. Acad. Sci. Ams. 34,1293
- (38) - Boeseken, C.F. Me⁺z et J. Pluim, Rec. tra. chim. 54,345-52
- (39) - Boeseken, Proc. Acad. Sci. Amsterdam 35,750-5 (1932)
- (40) - Hunter et Morse, J. amer: chem. Soc. 55,3701 (1933)
- (41) - Chevala et Mailer, J. Prakt. Chem., 152, 45-48 (1939)
- (42) - Baddeley et Kenner., J. chem. Soc., 1934, 633-4
- (43) - Reuben G. Jones et H.A. Shonle, J. amer. chem. Soc. 1945,
67,1034
- (44) - Wilson Baker et Brown., J. chem. Soc. 1948, 2303-7
- (45) - Forrest et Petrov, J. chem. Soc. 1950, 2340-2

- (46) - Hans Joachim Teuber et G. Jellinck, Chem. Ber. 1952,
85,95-103
- (47) - V. Evdokemoff et M.A. Chibbaro, Ann. Chim. (Rome) 1952,
42,69
- (48) - Yohé, Hill, Dubar et Scheid., J. amer. Chem. Soc. 1953,
75, 2688-83
- (49) - K. Babu Rao et N.V. Rao, J. Sci. Ind. Research, 1955,
14B, 130
- (50) - Wessely et Kotlan Monatch., chem. 1953, 84, 291
- (51) - Cavill, Cole, Gilham et Hugh, J. chem. Soc., 1954, 27, 85
- (52) - Wesseley, Kotlan et Sinwel, Monatsch. chem., 1952, 83,902
- (53) - Ralph C. Behm et J.M. Nelson, J. amer. chem. Soc. 1944,
66,711-714
- (54) - Booth et Saunders, J. chem. Soc., 195, 940-48
- (55) - Pummerer et Frankfurter, Ber. 1914, 47, 1472-93
- (56) - Pummerer et E. Cherbuliez, Ber. 1914, 47, 2957-2973
- (57) - Muller et K. Ley, Chem. Ztg. 1956, 80, 618-623
- (58) - Pummerer et Cherbuliez, Ber. 1919, 52, 1392-1400
- (59) - Pummerer et coll., Ber. 1919, 52, 1403-1413
- (60) - Pummerer et coll., Ber. 1919, 52, 1414
- (61) - Pummerer et coll., Ber. 1919, 52, 1420
- (62) - Pummerer et coll., Ber. 1922, 55, 3116-3132
- (63) - S. Goldschmidt, Ber., 1922, 55, 3194 et 3199-3215
- (64) - Hunter et Wollett, J. amer. chem. Soc., 1921, 43, 135
- (65) - Hunter et Levine, J. amer. chem. Soc., 1926, 48, 1608

- (66) - Hunter et Morse, J. amer. chem. Soc., 1926, 48, 1615
- (67) - Levine, J. amer. Chem. Soc., 1926, 48, 797
- (68) - Goldschmidt, Lieb-egs Ann., 1924, 438, 202
- (69) - Pummerer et Luther, Ber., 1928, 61, 1102
- (70) - Pummerer et Schmidutz et Seifert, Ber., 1952, 85, 535
- (71) - Campbell et Coppinger, J. amer. chem. Soc. 1952, 74,
1969
- (72) - Sestanj, Arch. z. Kem., 1951,23,80 (Chem. Abs. vol.
46,11.164c, 1952)
- (73) - C.D. Cook, J. org. Chem., 1953, 18,261
- (74) - C.D. Cook et coll.,H. amer. chem. Soc., 1953,75,6242
- (75) - C.D. Cook et coll.,J. amer. chem. Soc., 1955,77,1783
- (76) - C.D. Cook et coll.,J. amer. chem. Soc., 1956,78,4159
- (77) - C.D. Cook et coll.,J. amer. chem. Soc., 1956,78,2002
- (78) - C.D. Cook et coll. J. amer. chem. Soc., 1956,78,3797
- (79) - C.D. Cook, J. org. Chem., 1958,23,755
- (80) - Muller et Ley, Z. Naturforsch, 1953,8b,694
- (81) - Muller et Ley et Coll., Chem. Ber., 1954,87,922 et 1605
- (82) - Muller,Chem. Ber., 1955,88,601 et 1819
- (83) - Muller,Chem. Ber., 1957,90,1530
- (84) - Muller,Chem. Ber., 1956,89,1402 et 1738
- (85) - Muller,Chem. Ber., 1957,90,2660
- (86) - Muller,Chem. Ber., 1958,91,2670-2682
- (87) - Muller, Angew. Chem. 1958,73,74-75
- (88) - H. Hoyer et G. Smidutz, Monatsh. Chem., 1953,84 "6",1162

- (89) - Pummerer et I. Veit, Chem. Ber., 1953, 86, 412-432
- (90) - Albert, J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 4983-85
- (91) - A.F. Bickel et E. Kooyman, J. chem. Soc., 1953, 3211
- (92) - C.G. Haynes, A.H. Purner et W.A. Waters, J. chem. Soc.,
1956, 2823
- (93) - S. Goddwin et B. Witkop, J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 179
- (94) - G.C. Coppinger, J. amer. Chem. Soc., 1957, 79, 501
- (95) - Bourdon et Calcin., J. org. Chem., 1957, 22, 101
- (96) - B.S. Joshi, Chem. and Ind. G.B., 1957, 525
- (97) - A.F. Beckel et H.R. Gersmann, Proc. Chem. Soc. G.B. Août
1957, p.231
- (98) - Yobe, Dunbar, Pedrotti etc ..., J. org. Chem., 1956, 21,
1289-92
- (99) - M.J. Karasco et B.S. Joshi, J. org. Chem., 1957, 22,
1435-1443
- (100) - T. Fujisaki Nippon Kagaku Lasshi, 1956, 77, 727-31
- (101) - K. Dimroth et G. Newbauer, Ann. Chem., 1957, 69, 95
- (102) - F. Wesseley, Angew. Chem. Osterreich, 1956, 68, 443
- (103) - Dimroth, Kalk, Newbauer, Chem. Ber. 1957, 90, 2058-71
- (104) - Kohn, Domotor, Monatsh, Chem., 47, 239
- (105) - Kohn, Zandman, Monatsh, Chem., 47, 366
- (106) - Kohn, Pfeiffer, Monatsh. Chem., 48, 239
- (107) - Kohn, Zandman, Monatsh. Chem., 47, 371
- (108) - L. Denivelle et R. Fort, C.R. Acad. Sci., 1954, 238
- (109) - L. Denivelle et R. Fort, C.R. Acad. Sci., 1955, 240, 2542-
2544

- (110) - R. Fort, Thèse d'Ingénieur-Docteur Paris 1956. Annales de chimie 1959, p.203-247
- (111) - A.H. Shidlovskaya, M.I. Gostev, I.K. Syrkine, Dokl Akad. Nauk SSSR, 1952,87,101-103
- (112) - P.P. Shorigin et M.I. Gostev; Zh. fiz. Khim URRS 1954, 28,762-764
- (113) - M.I. Gostev, Thèse de Doctorat 1951
- (114) - R. Reed, J. amer. chem. Soc., 1958,80,219-223
- (115) - Truchet, Ann. de Chimie 1931,15-16, 309
- (116) - P. Freninius, Angew. Chem., 1952,64,470-477
- (117) - T. Kikindal, Ann. de Chimie 1956,273-327
- (118) - L. Denivelle et R. Fort, Bull. Soc. Chim., 1959,392
- (119) - L. Denivelle, R. Fort, et J. Favre, C.R. Acad. Sci., 1953, 237,340
- (120) - L. Denivelle et R. Fort, C.R. Acad. Sci., 1952,235,1658-59
- (121) - M. Julia, Bull. Soc. Chim. 1956,645
- (122) - Syoziro Ueo, Bull. Soc. Chim. Japon 1941,35,645
- (123) - R.V. Oppenauer et Oberrauch, Anales asoc.quim. argentina 1943,57,246-272
- (124) - Fieser et Ourisson, Bull. Soc. Chim. 1953, 1152-55
- (125) - M. Oesterlin, Monatsh. Chem., 1931,57,31-34
- (126) - H.H. Hodgson et C.K. Foster, J. chem. Soc. 1942, 581
- (127) - Gunther Lock, Monatsh. Chem., 1930,55,167-84
- (128) - Ullmann et A. Stein, Ber. 1906,39,623
- (129) - Morris, Macintire, Corse, J. amer. chem. Soc. 29,127
- (130) - Fichter, Brunner, Bull. Soc. Chim. 19,286

- (131) - Ziegler, Ber., 1923,56,1740
- (132) - Shorigin, Ber., 1923,56,176
- (133) - Spath, Monatsh. Chem., 1914,35,319
- (134) - Shorigin, Ber., 1910,43,1913
- (135) - Prey, Ber., 1943,76,156
- (136) - Bodroux, C.R. Acad. Sci., 136,378
- (137) - H. Kammerer, Leopold et Beck, Ber., 1958,91,1376-1379
- (138) - Whitimore et Revukas, J. amer. chem. Soc. 1940,62,1687
- (139) - Kammerer et Grossmann, Chem. Ber., 1953,86,1942
- (140) - Hunter et Minerva, J. amer. chem. Soc., 1926,1615-20

DEUXIÈME THÈSE :

Propositions données par la Faculté

“ Hydroperoxydes d'alcoyle ”

Vu

et permis d'imprimer

Le Recteur

de l'Académie de Paris

Le Vice-Président du Conseil

de l'Université de Paris

Vu et approuvé :

A Paris, le 6 Juin 1959

Le Doyen de la Faculté des Sciences

S. Pérès

